

Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1957.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

\*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

\*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici pour accéder aux tarifs et à la licence](#)

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

\*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

\*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter [reutilisation@bnf.fr](mailto:reutilisation@bnf.fr).

**COMPTES RENDUS**  
**HEBDOMADAIRES**  
**DES SÉANCES**  
**DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.**



PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55.

---

**COMPTES RENDUS**  
**HEBDOMADAIRES**  
**DES SÉANCES**  
**DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,**

**PUBLIÉS,**  
**CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE**  
**EN DATE DU 13 JUILLET 1835,**  
**PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,**  
**AVEC LE CONCOURS**  
**DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

---

**TOME DEUX CENT QUARANTE CINQUIÈME.**  
**PREMIÈRE PARTIE : JUILLET-SEPTEMBRE 1957.**

---

**PARIS,**  
**GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE**  
**Quai des Grands-Augustins, 55.**

**1957**

\_\_\_\_\_

1

# COMPTES RENDUS

## DES SÉANCES

### DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

---

SÉANCE DU LUNDI 1<sup>er</sup> JUILLET 1937.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

---

#### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. MAURICE FONTAINE signale la présence de M. UMBERTO D'ANCONA, Correspondant de l'Académie, Professeur à l'Université de Padoue. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

HYDRAULIQUE. — *Influence des cavitations sur la surpression engendrée par la fermeture instantanée d'une conduite à caractéristiques multiples.* Note (\*) de M. LÉOPOLD ESCANDE.

L'apparition des cavitations peut majorer les surpressions de façon très importante.

Dans une Note récente <sup>(1)</sup>, nous avons exposé les résultats que nous avons obtenus en étudiant les surpressions engendrées par une fermeture complète instantanée de l'extrémité aval d'une conduite à caractéristiques multiples.

Nous avons supposé que la pression statique était assez grande pour qu'aucun phénomène de cavitation ne puisse apparaître.

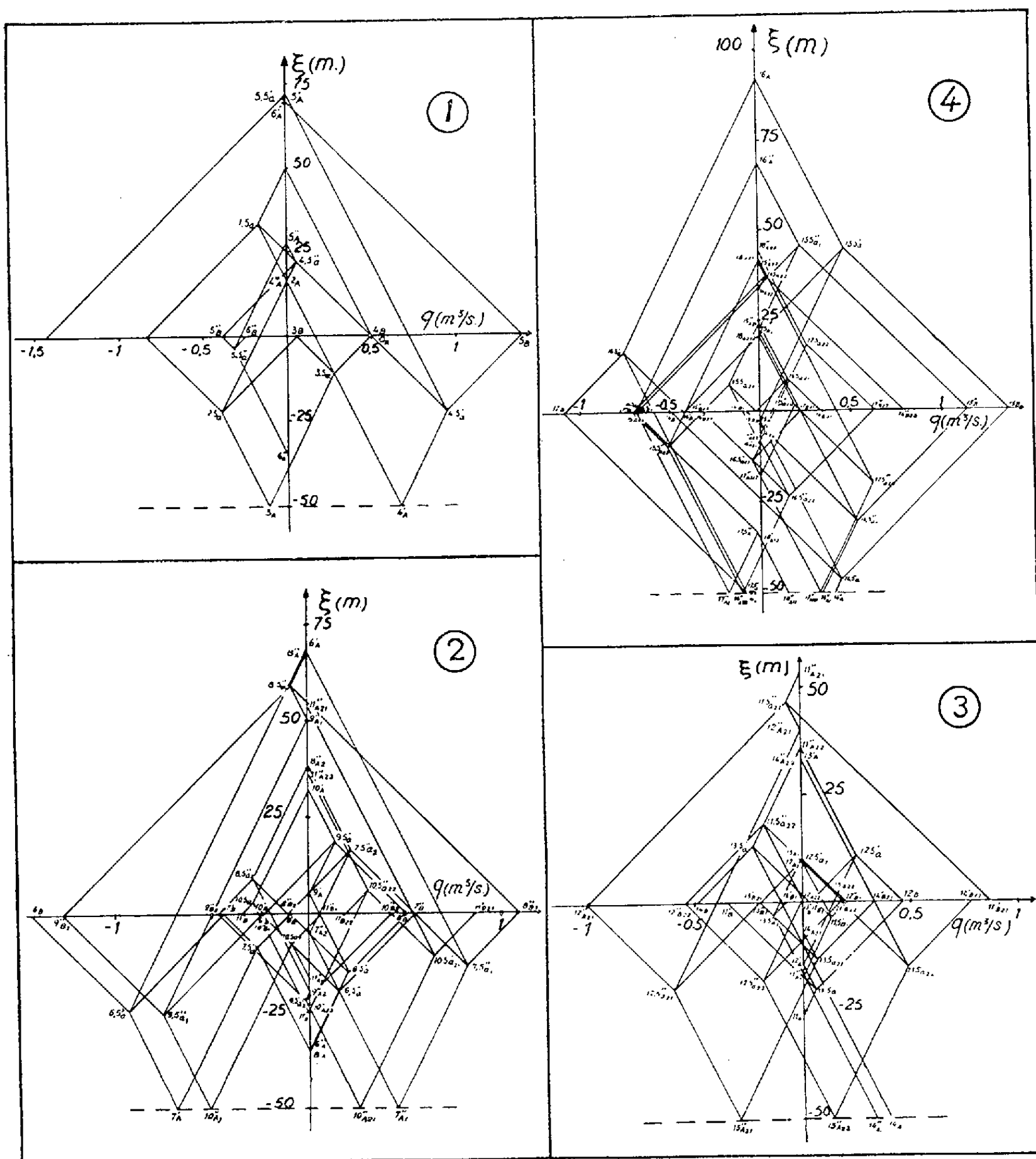
Nous avons repris cette étude en considérant le cas d'une pression statique  $y_0$  assez faible pour que des cavitations soient engendrées à l'extrémité aval A de la conduite.

Nous sommes partis de la même conduite télescopique, sur laquelle s'était basée notre première étude, conduite constituée de deux tronçons 1 et 2, cor-

respondant à une égale durée de parcours des ondes, et nous avons conservé les mêmes données numériques, sauf en ce qui concerne la pression statique pour laquelle nous avons pris la valeur

$$p_0 = 40 \text{ m.}$$

Nous supposons la pression atmosphérique  $p_{at}$  égale à 10 m.



Avec les notations indiquées dans notre première Note, on a toujours

$$\xi_1 = \frac{u_1 V_{01}}{g} = 50 \text{ m,}$$

de telle sorte que

$$\xi'_1 = \gamma_0 + \gamma_a^1$$

Dans le cas d'une conduite à caractéristique unique, sur toute sa longueur, correspondant aux valeurs  $a_1$  et  $V_{01}$ , on se trouverait donc exactement placé à la limite voulue pour que n'apparaissent pas les cavitations; la surpression maximum serait, pour cette conduite, égale à

$$\xi'_1 = 50 \text{ m.}$$

Les premières étapes de la construction graphique sont reproduites successivement sur les figures 1, 2, 3 et 4, dans le cas de la conduite composée de deux tronçons.

Dès le premier retour d'onde, pendant la 3<sup>e</sup> seconde (*fig. 1*), une cavité se forme à l'extrémité aval de la conduite, en A : de ce fait, dès la 5<sup>e</sup> seconde (*fig. 1*), il existe, en A, une surpression égale à 72 m.

On voit sur la figure 4 que, durant la 16<sup>e</sup> seconde, cette valeur est largement dépassée, la surpression atteignant 92 m.

Étant donné la complication de la construction graphique résultant du fractionnement de chaque intervalle de temps, par le jeu des cavités intermittentes engendrées en A, nous n'avons pas poussé plus loin la construction graphique, de telle sorte qu'il est possible que cette valeur de 92 m soit elle-même dépassée par la suite.

Quoi qu'il en soit, on voit que les valeurs respectives de 72 et de 92 m, déjà mises en évidence par le début de la construction graphique, sont très supérieures au maximum de 61 m que nous avons obtenu dans l'étude relative au cas où il n'y a pas de cavitations, exposé dans notre première Note.

Ceci nous permet de conclure : la constitution de la conduite en deux tronçons de caractéristiques différentes, du fait qu'elle entraîne un phénomène de cavitation, qui n'existerait pas si la conduite était à caractéristique unique, majeure, dans des proportions beaucoup plus importantes qu'en l'absence de cavitations, la surpression maximum engendrée au distributeur.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2665.

BIOLOGIE DES MOUSTIQUES. — *Sur la différenciation des éléments du complexe par la morphologie du phallosome, chez le Moustique commun paléarctique Culex pipiens*. Note de MM. ÉMILE ROUBAUD et SABBAS GHELELOVITCH.

La structure du phallosome appuie la différenciation biologique des éléments (biotypes) du complexe chez le *pipiens* paléarctique.

Le complexe du *pipiens* paléarctique peut-être actuellement défini

par deux ensembles biologiques de Moustiques : les culex autogènes et les culex anautogènes. Le premier groupe, qui a une valeur spécifique, paraît comporter, en principe, deux variétés morphologiques, différenciables d'après la présence ou non de ponctuations abdominales ventrales. Mais, de nombreux effets d'intercroisement permettent rarement de définir ces variétés, à l'état pur.

L'ensemble des anautogènes se présente actuellement, dans les régions paléarctiques, comme constitué par trois types distincts de culex, dont les caractères biologiques ont été précédemment rapportés <sup>(1)</sup> : le *C. pipiens pipiens* ou culex rural, le *C. pipiens disjunctus* et le *C. pipiens berbericus*. Ces divers moustiques présentent également certaines particularités morphologiques différentielles, qui ont été antérieurement signalées, comme : l'ornementation abdominale, la longueur relative des palpes chez les mâles. Ce dernier caractère est susceptible de variations dues, semble-t-il, à des effets d'intercroisement selon les souches, chez le *pipiens pipiens*; il apparaît plus constant dans les deux autres types.

Du point de vue morphologique, la structure des éléments du phallosome permet une base intéressante de différenciation qui a permis à Sir R. Christophers <sup>(2)</sup> de distinguer *C. pipiens pipiens* de *Culex autogenicus*. On peut aller plus loin et utiliser ces caractères pour asseoir la définition des représentants divers du complexe, ainsi que nous l'indiquons ci-après.

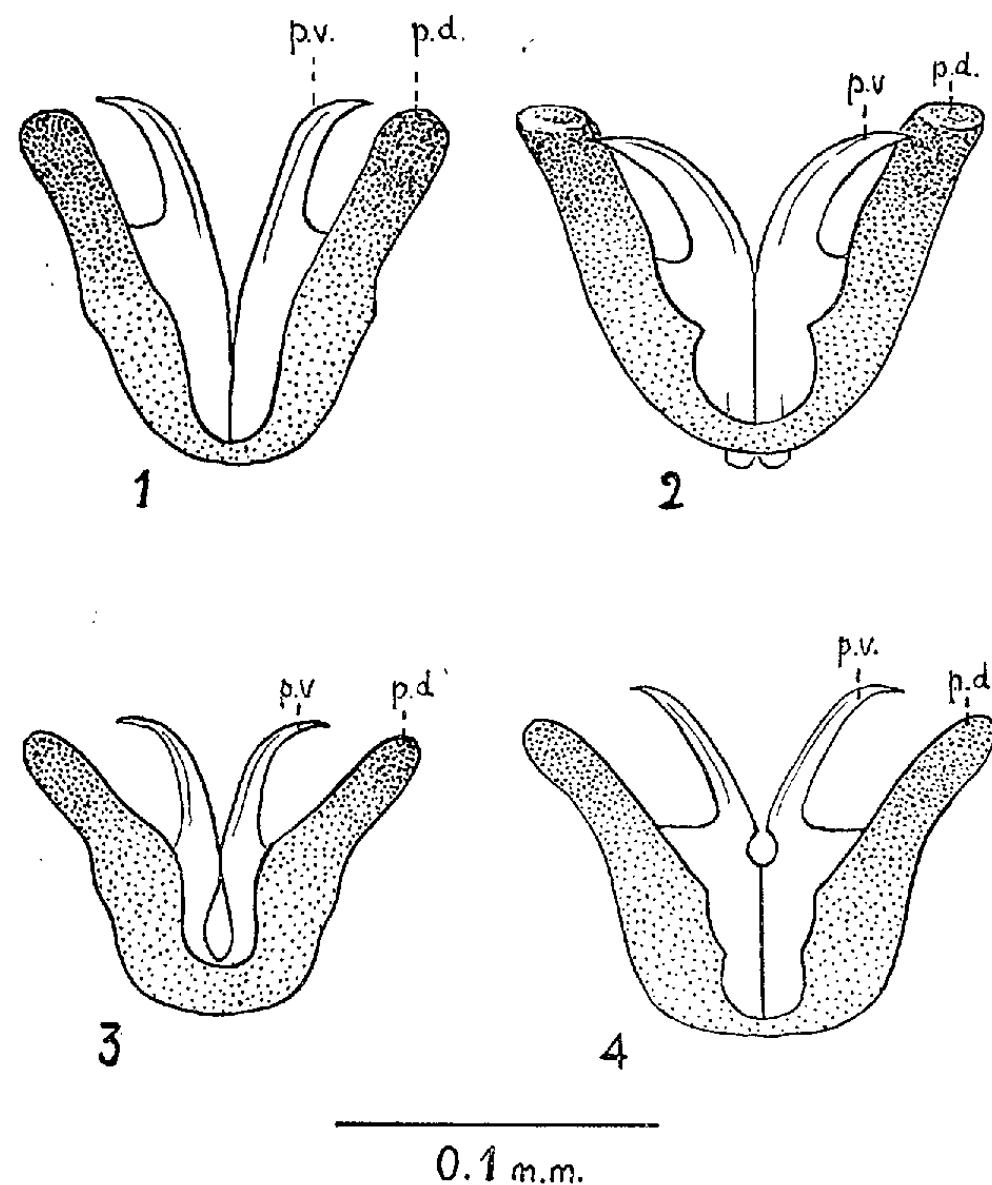
1° *Culex autogenicus*. — Chez l'autogène le processus dorsal du mésosome (plaque latérale du phallosome (*fig. 1 p. d.*) est constitué par un élément massif, cylindrique, terminé généralement en pointe mousse. Le processus ventral (p. v.) atteint à peu près la longueur du précédent et sa pointe est comprise dans les limites de la longueur du p. d. Il ne dépasse jamais ce dernier vers l'extérieur.

2° *C. pipiens pipiens*. — Chez le moustique anautogène rural (*fig. 2*) le processus dorsal (p. d.) plus court, se montre tronqué obliquement à son extrémité libre, d'une façon très caractéristique. La pointe du p. v. ne dépasse pas le bord extérieur du p. d.

3° *C. disjunctus* (*fig. 4*). — Le processus dorsal, fort et massif, ressemble à celui de l'autogène; comme dans ce dernier, l'extrémité libre du processus est généralement arrondie et non tronquée. La pointe des processus ventraux ne dépasse pas le bord extérieur des p. d.

4° *C. berbericus* (*fig. 3*). — La conformation des processus du phallosome de ce dernier est très voisine de celle de l'anauto-gène *disjunctus*. Le processus dorsal est un peu plus court et moins massif que chez celui-ci; son extrémité libre est arrondie, mousse et non tronquée. La pointe des processus ventraux ne dépasse pas le bord extérieur des p. d.

On voit ainsi que, des trois types anautogènes, le *pipiens pipiens* se différencie nettement des autres par la morphologie du phallosome. Les deux autres types : *disjunctus* et *berbericus*, très voisins l'un de l'autre, se rapprochent étroitement par leur structure du type autogène, ce qui



Morphologie des processus du phallosome dans le complexe paléarctique du *Culex pipiens* : 1. *Culex autogenicus* Roub.; 2. *Culex pipiens pipiens* L.; 3. *Culex pipiens berbericus* Roub.; 4. *Culex pipiens disjunctus* Roub.

p. d., processus dorsal; p. v., processus ventral.

permet de conclure à des affinités particulièrement étroites entre ces trois types de *Culex*. Ils sont d'ailleurs tous les trois biologiquement caractérisés par l'homodynamie essentielle, c'est-à-dire par l'absence de diapause. Le *pipiens* rural hétérodynamique *C. pipiens pipiens* représente, au contraire, dans l'ensemble des entités ci-dessus définies pour les régions paléarctiques, un type à part, tant par ses caractères morphologiques, que par ses aptitudes physiologiques.

(<sup>1</sup>) E. ROUBAUD, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3001.

(<sup>2</sup>) *Trans. R. Entomol. Soc. Londres*, 102, n° 7, 21 novembre 1957, p. 372.



ASTROPHYSIQUE. — *Le spectre de la nébuleuse planétaire NGC 6543 et de son noyau dans le proche infrarouge.* Note (\*) de MM. **Pol Swings**, **Charles Fehrenbach** et **Léo Haser**.

Le spectre de la nébuleuse planétaire NGC 6543 et de son noyau, obtenu dans l'infrarouge, permet de compléter la discussion de la relation entre le noyau et la nébulosité en ce qui concerne le potentiel d'ionisation.

Le spectre de NGC 6543 et de son noyau présente un intérêt tout particulier en vue de l'étude physique des nébuleuses planétaires ayant un noyau du type Wolf-Rayet <sup>(1)</sup>. En effet, la nébuleuse présente, outre les raies permises et interdites habituelles, des raies de recombinaison assez intenses de C II, C III et N III, alors que les raies de O III excitées par le mécanisme de fluorescence de Bowen sont absentes. Quant au noyau, c'est une étoile de Wolf-Rayet à spectre continu très intense présentant les raies caractéristiques de N IV et C IV avec une intensité à peu près égale. Ce spectre intermédiaire entre les séquences WN et WC se réduit, en ce qui concerne les raies d'émission, à une raie de He II, deux transitions de C IV, deux de N IV et deux de O IV.

Récemment, Zanstra et ses collaborateurs <sup>(2)</sup> ont réexaminé le problème des nébuleuses gazeuses à noyau Wolf-Rayet, suivant l'image des enveloppes W. R. donnée par C. S. Beals <sup>(3)</sup> : une telle étoile serait composée de couches (« Shell Structure ») résultant d'ionisations successives par le rayonnement ultraviolet sous-jacent. On peut alors introduire une « coupure » en potentiel d'ionisation, entre l'étoile W. R. et la nébuleuse qui l'entoure.

Il nous a paru utile d'étendre, vers le domaine infrarouge, le domaine spectral couvert antérieurement pour NGC 6543 et son noyau. Certes, le spectre de la nébuleuse a été décrit jusqu'à  $\lambda$  8 700 <sup>(4)</sup>, mais il n'existe aucune description du spectre du noyau dans l'infrarouge proche <sup>(5)</sup>. Le spectre de la nébuleuse elle-même mérite d'être réexaminé en partant de clichés plus fortement exposés : en particulier, il est intéressant, comme on le verra plus loin, de vérifier l'absence de la raie  $\lambda$  7 006 de [A V]. Il faut remarquer que NGC 6543 est une nébuleuse d'excitation relativement faible : les raies de [Ne V] en sont absentes, alors que [Ne III] est intense. Le spectre infrarouge discret des étoiles W. R. est fort simple et l'on pourrait s'attendre à ce que celui du noyau de NGC 6543 soit particulièrement réduit.

Deux spectrogrammes sur émulsion IN hypersensibilisée ont été obtenus au réflecteur de 120 cm de l'Observatoire de Haute-Provence, en utilisant un spectrographe à réseau par transmission et une chambre ouverte

à  $f/2,4$ . La dispersion moyenne entre  $H_\alpha$  et  $\lambda 8\,700$  est  $275\text{ \AA}/\text{mm}$ . Le spectre du noyau est bien séparé de celui de la nébulosité.

Quoiqu'un des deux spectres obtenus semble plus dense que les spectres décrits antérieurement, aucune nouvelle raie n'apparaît dans la nébuleuse; en particulier, il n'y a aucune trace de  $\lambda 7\,006$  [A V]. Les trois raies qui sont, de loin, les plus intenses, sont  $\lambda 7\,065$  He I,  $\lambda 7\,136$  [A III] et  $\lambda 7\,751$  [A III]. Le spectre du noyau se réduit pratiquement à un continuum. Le doublet de C II  $\lambda 7\,231$ - $\lambda 7\,236$  paraît absent; il est malheureusement très proche de  $\lambda 7\,236$  [A IV]. Il existe, peut-être, une trace douteuse de  $\lambda 7\,484$  C III et une trace faible de  $\lambda 7\,726$  C IV. Quant à N IV, il semble bien que le groupe  $3p\ ^3P^o-3d\ ^3D\ \lambda 7\,109$ - $\lambda 7\,123$  soit présent entre les raies  $\lambda 7\,065$  He I et  $\lambda 7\,136$  [A III]. La forte émission inexpliquée, double ou triple, des étoiles WN au voisinage de  $\lambda 8\,180$ - $\lambda 8\,200$  est absente : la très faible intensité de  $\lambda 7\,726$  C IV par rapport au doublet bien marqué  $\lambda 5\,802$ - $\lambda 5\,812$  correspond aux intensités relatives en laboratoire.

										Potentiel d'ionisation
H	H	H <sub>N</sub> <sup>+</sup>								13,6
He	He		He <sub>N</sub> <sup>+</sup>	He <sup>++</sup>	n					24,6 ; 54,4
C	C	C <sup>+</sup>	C <sub>N</sub> <sup>++</sup>	C <sub>N</sub> <sup>+++</sup>	C <sup>4+</sup>	n				11,3 ; 24,4 ; 47,9 ; 64,5
N	N	N <sup>+</sup>	N <sup>++</sup>	N <sub>N</sub> <sup>+++</sup>	N <sub>N</sub> <sup>4+</sup>					14,5 ; 29,8 ; 47,4 ; 74,4 ; 97,9
O	O <sub>N</sub>	O <sub>N</sub> <sup>+</sup>	O <sub>N</sub> <sup>++</sup>	O <sup>+++</sup>	O <sub>N</sub> <sup>4+</sup>					13,6 ; 35,5 ; 54,9 ; 74,4 ; 113,9
Ne	Ne		Ne <sup>+</sup>	Ne <sub>N</sub> <sup>++</sup>	Ne <sup>+++</sup>		Ne <sup>4+</sup>			21,6 ; 41,1 ; 64 ; 97,2 ; 126,4
S	S	S <sub>N</sub> <sup>+</sup>	S <sub>N</sub> <sup>++</sup>							10,4 ; 23,4 ; 35
A	A	A <sup>+</sup>	A <sub>N</sub> <sup>++</sup>	A <sub>N</sub> <sup>+++</sup>	A <sup>4+</sup>					15,8 ; 27,6 ; 40,9 ; 59,8 ; 75
N, observé dans la nébuleuse NGC 6543										
n, observé dans le noyau										

A la manière de Zanstra et de ses collaborateurs, nous présentons en figure 1 une représentation schématique des potentiels d'ionisation des principaux atomes présents dans la nébuleuse ou le noyau. Les ions observés, soit dans la nébuleuse, soit dans le noyau sont indiqués dans la

figure. Lorsque les raies interdites sont observées, l'ion correspondant est marqué (excitation de l'ion par collision). Lorsque ce sont les raies permises (non dues à la fluorescence) qui sont présentes, l'étage suivant d'ionisation est indiqué (recombinaison de l'ion suivant et d'un électron). La « coupure » entre la nébuleuse et le noyau se produit vers 77 eV. A première vue, on peut s'étonner de ce que [A V] dû à  $\Lambda^{4+}$  soit absent dans la nébuleuse. Cette observation indique simplement que, dans la nébuleuse, la population en argon quatre fois ionisé est beaucoup plus faible que celle en argon deux fois ionisé. Le maximum d'ionisation moyenne, dans la nébuleuse, se produit vers 30-40 V. Il faut, d'ailleurs, remarquer que, comme l'indiquent les observations <sup>(1)</sup>, il y a stratification dans la nébuleuse elle-même.

(\*) Séance du 12 juin 1957.

(<sup>1</sup>) P. SWINGS, *Ap. J.*, 92, 1940, p. 289.

(<sup>2</sup>) H. ZANSTRA et J. WEENEN, *B. A. N.*, 11, 1950, p. 165; A. VAN PELT, *Proc. Kon. Ned. Ak. Wetensch.*, B, 56, 1953, p. 245 (Cirulaire n° 7, *Astron. Inst. Univ. of Amsterdam*) ; A. VAN PELT, communication privée.

(<sup>3</sup>) *J. R. A. S. of Canada*, 34, 1940, p. 169.

(<sup>4</sup>) P. SWINGS et P. D. JOSE, *Pub. A. S. P.*, 61, 1949, p. 181.

(<sup>5</sup>) Y. ANDRILLAT (*Pub. O. H. P.*, 3, n° 54, 1957) a décrit les spectres infrarouges de trois noyaux de type WC.

M. le **PRÉSIDENT** annonce à l'Académie que la prochaine séance annuelle des Prix aura lieu le 9 décembre 1957.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** dépose sur le Bureau de l'Académie les tomes 2 et 3 des *Œuvres de Pierre Teilhard de Chardin : L'apparition de l'Homme et La vision du passé*.

M. **PIERRE TARDI** fait hommage à l'Académie du tome 19, publié par lui, des *Travaux de l'Association internationale de Géodésie : Rapports généraux établis à l'occasion de la dixième Assemblée générale. Rome, 14-25 septembre 1954*.

## ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **VICTOR FREDERICK WEISSKOPF**, **DIMITRI SKOBELTZYN** et **AUGUSTE ROUSSET** sont élus Correspondants pour la Section de Physique, en remplacement de MM. *Robert Andrews Millikan*, *Georges Reboul*, décédés, et *René de Mallemann*, élu Membre non résidant et MM. **MAX MOUSSERON** et **ALBERT TIAN**, Correspondants pour la Section de Chimie, en remplacement de MM. *Charles Courtot* et *Paul Walden*, décédés.

## CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL**, signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

*A history of luminescence, from the Earliest Times Until 1900*, par E. NEWTON HARVEY.

ALGÈBRE. — *Groupes de Lie compacts de transformations.*

Note (\*) de M. **JEAN PONCET**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

1.  $G$  opérant sur  $E$  compact de dimension finie est un sous-groupe d'un groupe orthogonal  $SO(n)$  opérant sur un homéomorphe à  $E$  dans  $E_n$  si les classes d'orbites sont en nombre fini. 2.  $G$  opérant sur  $E_n$  est linéaire si une orbite est de dimension  $n-1$  (1). 3. Autre résultat pour  $G$  opérant sur  $E_n$ . Dans 2 et 3,  $G$  n'est pas supposé différentiable.

1. *Introduction.* — On désignera par  $(G, E)$  un groupe  $G$  de transformations de l'espace  $E$ .  $G$  sera toujours connexe, compact, de Lie, effectif sur  $E$ . Si  $(G', E')$  est un autre groupe de transformations, une application  $\varphi$  de  $E$  dans  $E'$  et un homomorphisme  $h : S \rightarrow h_s$  de  $G$  dans  $G'$  seront dits définir une représentation de  $(G, E)$  dans  $(G', E')$  si  $\varphi(Sx) = h_s(\varphi(x))$ , autrement dit si  $\varphi$  transforme les orbites en orbites. Si  $\varphi$  est un homéomorphisme et  $h$  un isomorphisme,  $(G, E)$  et  $(h(G), \varphi(E))$  seront dits isomorphes. Soit  $f(x)$  une fonction réelle continue sur  $E$ ,  $h_s$  une représentation linéaire réelle de  $G$ ,  $\gamma(S)$  une fonction matricielle réelle et continue sur  $G$  telle que  $\gamma(ST) = h_s \gamma(T)$ , alors  $h_s$  et  $\varphi(x) = \int f(Sx) \gamma(S^{-1}) dS$  donnent une représentation de  $(G, E)$  dans le groupe de transformations  $(SO(n), E_n)$  d'un certain espace euclidien  $E_n$ , où  $n$  est le nombre de coefficients de  $\gamma(S)$ .

Supposons  $E$  compact et soit  $C \subset E$  la réunion d'une classe d'orbites (deux orbites sont dans une même classe si leurs groupes d'isotropie sont conjugués dans  $G$ ); on démontre alors qu'on peut trouver  $h_s$ ,  $\gamma(S)$  et  $f(x)$  continue sur  $\bar{C}$ , nulle sur le complémentaire de  $C \subset \bar{C}$ , telles que  $\varphi(x) = \int f(Sx) \gamma(S^{-1}) dS$  sépare les points de chaque orbite de  $C$ , autrement dit  $\varphi(x) \neq \varphi(y)$  si  $x \neq y$  sont sur une même orbite de  $C$ . Si l'on prolonge  $f(x)$  en une fonction continue sur  $E$ ,  $\varphi(x)$  est définie partout, et si  $E$  a un nombre fini de classes d'orbites un nombre fini de fonctions telles que  $\varphi(x)$  suffira pour séparer deux points d'une même orbite quelconque. Pour qu'il existe des  $\varphi(x)$  en nombre fini séparant deux points quelconques, pas nécessairement sur une même orbite, il suffira de supposer que  $E$  est métrique de dimension finie. Car  $E/G$  est alors de dimension finie (2) et

l'on peut séparer les orbites par un nombre fini de fonctions constantes sur les orbites.

$E$  étant compact, les fonctions  $\varphi(x)$  définissent un homéomorphisme de  $E$  dans un certain espace euclidien  $E_n$ , les représentations linéaires  $h_s$  correspondant aux différents  $\gamma(S)$  un isomorphisme de  $G$  sur le sous-groupe de  $SO(n)$  « somme » de ces représentations, et  $(G, E)$  est bien isomorphe à un sous-groupe orthogonal  $SO(n)$  opérant sur un homéomorphe à  $E$  plongé dans  $E_n$ .

Un résultat analogue est vrai si  $E$  est localement compact, métrique de dimension finie, car en ajoutant à  $E$  son point à l'infini, considéré comme fixe par  $G$ , on a un groupe de transformations  $(G, E')$ ,  $E'$  compact, auquel s'applique ce qui a été dit.

Si  $E$  est une variété différentiable et si les transformations de  $G$  sont différentiables, les fonctions  $\varphi(x)$  peuvent être choisies différentiables.

Dans 2 et 3 ci-dessous, nous donnons des représentations de groupes de transformations  $(G, E_n)$  et  $(G, S_n)$  qui permettent de montrer, sans hypothèse de différentiabilité, que  $G$  est linéaire si l'on suppose qu'il existe des orbites de dimension  $n-1$  <sup>(3)</sup> ou bien des orbites de dimensions  $n-2$  et un homomorphisme de  $G$  sur  $SO(n-1)$ . Pour le cas où  $G$  est différentiable, voir D. Montgomery, H. Samelson et C. T. Yang <sup>(4)</sup>.

2. Soit  $E_n$  un espace euclidien et  $(G, E_n)$  un groupe connexe, effectif, de transformations. Supposons qu'une orbite au moins ait la dimension  $n-1$ . En ajoutant à  $E_n$  son point à l'infini, on pourra raisonner sur  $(G, S_n)$ ,  $G$  laissant fixe le point à l'infini. D'après Montgomery et Zippin (*loc. cit.*)  $S_n$  a deux points fixes, les autres orbites sont régulières (autrement dit leurs groupes d'isotropie sont conjugués à un même sous-groupe de  $G$ ), homéomorphes entre elles et ont même cohomologie entière que  $S_{n-1}$ . D'après A. Borel <sup>(5)</sup> elles sont alors nécessairement des sphères  $S_{n-1}$  sur lesquelles  $G$  est transitif, d'où il suit qu'il existe une représentation orthogonale  $h: S \rightarrow h_s$  de degré  $n$  de  $G$ . Soit  $\gamma(S)$  un vecteur continu sur  $G$  tel que  $\gamma(ST) = h_s \gamma(T)$ . Pour séparer les points des orbites régulières par  $\varphi(x) = \int f(Sx) \gamma(S^{-1}) dS$ , il suffit ici d'exiger que la fonction  $f(x)$  soit positive sur un compact assez petit de chaque orbite régulière, et nulle en dehors de ce compact, ce qui est immédiat si l'on considère que l'espace fibré des orbites est homéomorphe au produit de  $S_{n-1}$  par un intervalle ouvert;  $f(x)$  s'annule alors aux points fixes. Pour séparer encore les orbites, une seule fonction constante sur chaque orbite suffit, car  $S_n/G$  est un intervalle fermé. Celle-ci et les  $n$  composantes du vecteur  $\varphi(x)$ , ainsi que la représentation  $h_s$ , définissent un isomorphisme de  $(G, S_n)$  sur un groupe orthogonal de  $E_{n+1}$  opérant sur une sphère  $S_n$  plongée dans cet  $E_{n+1}$ . Car, comme on le voit immédiatement, le noyau de l'homomorphisme est contenu dans le groupe de stabilité de chaque point, et si  $G$  est effectif ce noyau est trivial. De là on a immédiatement un isomorphisme de ce groupe de transformations de

la sphère plongée sur un groupe de transformations laissant un axe fixe de la sphère unité de  $E_{n+1}$ . Finalement,  $(G, E_n)$  est bien le groupe  $SO(n)$  de  $E_n$ .

3. Supposons maintenant que  $(G, E_n)$ , ou, après avoir ajouté à  $E_n$  son point à l'infini, que  $(G, S_n)$  a au moins une orbite de dimension  $n - 2$  et que  $G$  est isomorphe à  $SO(n - 1)$  : alors  $G$  opère linéairement sur  $S_n$  et sur  $E_n$ ; pour  $S_n$  c'est le groupe  $SO(n - 1)$  de  $E_{n+1}$  laissant un plan  $E_2$  fixe et opérant sur la sphère unité de  $E_{n+1}$ , pour  $E_n$  c'est le groupe  $SO(n - 1)$  laissant un axe fixe.

Je dis d'abord que toutes les orbites de dimension  $n - 2$  de  $(G, S_n)$  sont des sphères. Car soit  $G(a)$  l'une d'elles et soit  $f(x)$  positive sur un voisinage  $V$  de  $a$ , nulle en dehors de  $V$ . Comme il existe un homomorphisme  $S \rightarrow h_s$  de  $G$  sur  $SO(n - 1)$ , il existe aussi un vecteur  $\gamma(S)$  à  $n - 1$  composantes tel que  $\gamma(ST) = h_s \gamma(T)$ . L'homomorphisme  $h$  et la fonction  $\varphi(x) = \int f(Sx) \gamma(S^{-1}) dS$  définissent une représentation de  $(G, S_n)$  sur  $(SO(n - 1), \varphi(S_n))$ , groupe de transformations induit sur  $\varphi(S_n) \subset E_{n-1}$  par le groupe  $SO(n - 1)$  de  $E_{n-1}$ . Si  $V$  est assez petit,  $\varphi(G(a))$  est une sphère  $S_{n-2}$  de même dimension que  $G(a)$ . Celle-ci est donc un recouvrement de  $S_{n-2}$ . Si  $n - 2 = 1$  le théorème est déjà démontré (\*). Si  $n - 2 > 1$ ,  $S_{n-2}$  n'a de recouvrement que trivial, les groupes de stabilité  $G_a$  et  $G_{\varphi(a)}$  sont identiques et  $G(a) = G(\varphi(a))$  est une sphère  $S_{n-2} \cdot G_{\varphi(a)}$  contient le noyau  $N$  de l'homomorphisme  $G \rightarrow SO(n - 1)$ . Il s'ensuit, comme les orbites de dimension  $n - 2$  ont une réunion dense dans  $S_n$ , que les groupes de stabilité de tous les points contiennent  $N$ , qui est trivial si  $G$  est effectif, ce que nous supposons.  $G$  est alors isomorphe à  $SO(n - 1)$  et ce qui précède montre que les groupes d'isotropie des orbites  $(n - 2)$ -dimensionnelles sont conjugués à  $SO(n - 2)$  qui est un sous-groupe maximal de  $SO(n - 1)$  pour  $n - 2 > 1$ . Ceci entraîne que les orbites de dimension  $< n - 2$  sont des points fixes. Dès lors, si l'on tient compte de ce que  $S_n/G$  est une cellule fermée à deux dimensions, que l'espace fibré des orbites régulières est trivial puisque sa base est l'intérieur de  $S_n/G$  (\*), on pourra construire comme dans 2 un isomorphisme de  $(G, S_n)$  sur  $(SO(n - 1), S_n)$  où  $SO(n - 1)$  opère linéairement sur la sphère unité de  $E_{n+1}$  comme sous-groupe de  $SO(n + 1)$ . On a une conclusion analogue pour  $(G, E_n)$ .

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(1) Voir MONTGOMERY et ZIPPIN, *Topological Transformation Groups*, p. 250-254.

(2) D. MONTGOMERY et C. T. YANG, *Ann. Math.*, 63, 1957, p. 108-116.

(3) (Conjecturé par D. MONTGOMERY et L. ZIPPIN, *Topological transformations groups*, p. 250-254.)

(4) *Proc. Amer. Math. Soc.*, 7, 1956, p. 719-728.

(5) *Ann. Math.* 58, 1953.

(6) MONTGOMERY et ZIPPIN, *Topological transformation groups*, 1955, p. 260.

ALGÈBRE. — *Sur une propriété combinatoire des demi-groupes libres.* Note (\*)  
de M. MARCEL-PAUL SCHÜTZENBERGER, présentée par M. Georges Darmon.

Soit  $S$  le demi-groupe <sup>(2)</sup> libre engendré par  $F = \{f_i\}$ , fini. On pose pour tout  $s \in S$  :  $|s|_i =$  le nombre de fois où  $f_i$  figure dans l'expression de  $s$  et  $|s| = \sum_i |s|_i$ .

Deux sous-ensembles  $W$  et  $W'$  de  $S$  seront dits « commutativement équivalents d'ordre  $n \gg$  » s'il existe une correspondance biunivoque  $w_j \leftrightarrow w'_j$  entre les éléments de longueur inférieure à  $n$  de  $W$  et  $W'$  telle que  $\alpha w_j = \alpha w'_j$  dans toute image homomorphe commutative  $\alpha S$  de  $S$ .

PROPOSITION <sup>(1)</sup>. — Si  $P = P^2 \subset S$  satisfait les conditions (U),  $P$  est libre,  $(N^*)$ , il existe  $k < \infty$  tel que pour tout  $s \in S$  on puisse trouver  $s', s'' \in S$  avec  $|s'| + |s''| \leq k$  et  $s's'' \in P$ , alors, pour tout  $n < \infty$ , on peut construire  $P' = P'^2$ , commutativement équivalent d'ordre  $n$  à  $P$ , libre, et satisfaisant  $(U_r)$ ,  $P's \cap P' \neq \emptyset$  entraîne  $s \in P'$  et  $(N_r)$ ,  $P'$  intersecte tous les idéaux à droite de  $S$  [d'après P. Dubreil <sup>(2)</sup>,  $P'$  est unitaire à gauche et net à droite et, d'après W. Feller,  $P'$  correspond à un événement récurrent dont la probabilité n'est jamais zéro].

On peut observer que  $(N^*)$  est vérifiée notamment quand  $P$  satisfait  $(N)$ ,  $P$  intersecte tous les idéaux bilatères de  $S$  et  $(H)$ , il existe un homomorphisme  $\varphi$  avec  $\varphi P = P$  tel que  $\varphi S$  possède un idéal bilatère minimum fini. Donc, quand les éléments de l'ensemble  $Q$  des générateurs de  $P$  ont une longueur bornée,  $(N)$  est équivalent à  $(N^*)$  <sup>(3)</sup>.

On posera, pour tout  $w \in W \subset S$ ,

$$\text{Pr}(w) = \prod_i p_i^{|w|_i}; \quad \Phi_W(t) = \sum_{w \in W} \text{Pr}(w) t^{|w|},$$

où  $\mathcal{P} = \{p_i\}$  est une distribution de probabilités sur les  $f_i$  avec  $p_i > 0$ .

(T) [respectivement  $(T^*)$ ] sera la condition que pour au moins un  $\mathcal{P}$  (pour tout  $\mathcal{P}$ ) la racine  $\tau$  de plus petit module de  $\Phi_Q(t) = 1$  soit égale à 1 et l'on rappellera la proposition suivante :

PROPOSITION. —  $(N^*)$  et (U) entraînent  $(T^*)$ ;  $(N^*)$  et (T) entraînent (U); (U) et (T) entraînent (N).

Démonstration. — Soient  $c_1, c_2, \dots$  des constantes strictement positives;  
 $\bar{A}(n) = \sum_{n'=0}^{n-1} A(n')$  où  $A(n) = \sum_{|s|=n} v(s) \text{Pr}(s)$  est le coefficient de  $t^n$  dans  $\Phi_P(t) = (1 - \Phi_Q(t))^{-1}$  et  $v(s)$  le nombre de décompositions de  $s$  en un produit d'éléments appartenant à  $Q$ ;

$$\bar{B}(n) = \sum_{n'=0}^{n-1} B(n) = \sum_{|s| \leq n; s \in P} \text{Pr}(s).$$



(U) est équivalent à  $A(n) = B(n)$ , identiquement, et, comme  $\bar{B}(n) \leq 1$ , (U) entraîne  $\tau \geq 1$ . Inversement si  $v(p) \geq 2$  pour au moins un  $p \in P$ ,  $\bar{A}(n) \geq (1 + c_4)^n B(n)$ .

(N\*) entraîne que tout  $s$  soit un diviseur d'au moins un  $p \in P$  avec  $|s| \leq |p| \leq |s| + k$ . Donc

$$\bar{A}(n) \geq \bar{B}(n) \geq c_2 \sum_{n'=n}^{n+k} B(n') \geq c_3 \sum_{|s|=n} \text{Pr}(s) = c_3 \quad \text{et} \quad \tau \leq 1.$$

Inversement, s'il existait  $s \in S$  avec  $SsS \cap P = \emptyset$ , on aurait  $B(n) < (1 - \text{Pr}(s))^{c_4 n}$ .

Par conséquent, (U) et (N\*) entraînent  $\tau \geq 1$  et  $\tau \leq 1$  pour tout  $\mathcal{Q}$ . Comme (N\*) implique  $\bar{B}(n) = c_3 + o(1)$ , on ne peut avoir  $A(n)(B(n))^{-1} > (1 + c_4)^n$  quand  $\tau = 1$  puisqu'alors  $\bar{A}(n) < (1 + c_6)^n$  pour tout  $c_6$ . Enfin, comme  $\tau = 1$  entraîne  $\bar{A}(n) > (1 - c_7)^n$  pour tout  $c_7$  et que (U) implique  $\bar{A}(n) = \bar{B}(n)$  on ne peut pas avoir  $SsS \cap P = \emptyset$ .

*Démonstration de la proposition principale.* — Soit  $\Phi_Q(t) = \sum_{n=1}^{\infty} C(n)t^n$ . Les  $C(n)$  non nuls sont des polynômes homogènes en les  $p_i$  de degré  $n$  et ayant tous leurs coefficients entiers et non négatifs. En outre  $\sum_{n=1}^{\infty} C(n) = 1$  identiquement quand  $\sum_i p_i = 1$ . Supposons d'abord que la longueur maxima  $n^*$  des éléments de  $Q$  soit bornée. Il suffira évidemment de montrer que sous les hypothèses précédentes  $\Phi_Q(t)$  est identique à  $\Phi_{Q'}(t)$  où  $Q'$ , l'ensemble des générateurs de  $P'$ , satisfait  $(U')$ , si  $q, q' \in Q'$  et  $qs = q'$ , alors  $q = q'$  et  $(N')$ , pour tout  $s \in S$ , ou bien  $qs' = s$ , ou bien  $ss' = q$ , avec  $q \in Q'$  et  $s' \in S$ . Ceci est facilement vérifié quand  $n^* \leq 2$ . Supposons-le établi pour  $n^* \leq n_0$  et soit  $Q$  avec  $n^* = n_0 + 1$ . Il résulte des conditions que  $C(n_0 + 1)$  peut être écrit sous la forme  $C''(n_0)(\sum p_i)$  où  $C''(n_0)$  de degré  $n_0$  satisfait encore les mêmes conditions. Par hypothèse il correspond donc à  $\Phi_{Q''}(t) = \Phi_Q(t) - C(n_0 + 1)t^{n_0+1} + C''(n_0)t^{n_0}$  un ensemble  $Q''$  avec les propriétés voulues. Définissons maintenant  $Q'$  comme l'union des éléments de  $Q''$  de longueur  $n_0 - 1$ , des éléments correspondants aux termes de  $C(n_0)$  et des éléments de longueur  $n_0 + 1$  formés en faisant suivre par l'une des lettres  $f_i$  les éléments correspondants aux termes de  $C''(n_0)$ . On vérifie sans peine que  $Q'$  est bien l'ensemble cherché.

Si  $Q$  n'est pas de longueur bornée, on considère pour tout  $n$ , l'ensemble tronqué  $Q_n$  correspondant à la fonction génératrice

$$\Phi_{Q_n}(t) = \Psi_n(t) + \Phi_Q(1) - \Psi_n(1)t^{n_0+1},$$

où  $\Psi_n(t)$  est le polynôme en  $t$  de degré  $n_0$  identique aux  $n$  premiers termes de  $\Phi_Q(t)$ . Comme  $Q'_{n-1} \cap Q'_n \subset Q'_{n+1}$  où  $Q'$  est l'ensemble obtenu à partir de  $Q$  par la construction précédente, la proposition est établie.



(\*) Séance du 12 juin 1957.

(<sup>1</sup>) Ceci justifie la conjecture de R. S. Markus (*Quart. Prog. Rep. R. L. E.*, avril 1957) selon laquelle les codes « sans délai » [satisfaisant  $(U_r)$ ] sont strictement admissibles quels que soient les coûts des symboles élémentaires. La démonstration est d'ailleurs, comme on le verra, basée sur la méthode de D. Huffman (*I. R. E. Proc.*, 40, 1952, p. 1098) pour construire ces codes quand les  $\text{Pr}(q)$  ( $q \in Q$ ) sont des valeurs numériques données. L'admissibilité asymptotique pour des coûts égaux est un corollaire immédiat des théorèmes de C. Shannon ainsi que l'a noté B. Mandelbrojt (*Proc. Symp. Inf. Networks*, New York, 1954, p. 210). Une généralisation facile mais longue des remarques précédentes permet de vérifier l'admissibilité stricte pour des coûts quelconques des transitions de degré arbitraire fixe fini.

(<sup>2</sup>) *Mém. Acad. Sc. Inst. Fr.*, 63, 1941, p. 1-51. Sous l'hypothèse (H),  $(U_r)$  entraîne d'ailleurs  $(N_r)$  quand (N) et  $N_r$  entraîne  $(U_r)$  quand (U).

(<sup>3</sup>) Mais même en présence de  $(U_r)$ ,  $(N^*)$  n'entraîne pas nécessairement (H).

THÉORIE DU POTENTIEL. — *Problèmes aux limites et fonctions propres de l'équation intégrale de Poincaré et Fredholm*. Note (\*) de M. MENAHEM SCHIFFER, transmise par M. Georges Pólya.

L'auteur a étudié récemment les relations entre deux fonctions, l'une harmonique à l'intérieur, l'autre à l'extérieur d'une surface fermée, les deux ayant les mêmes valeurs ou la même dérivée normale sur la surface. Cette étude nous conduit à des résultats nouveaux sur l'équation intégrale classique de Poincaré et Fredholm, sur ses fonctions et valeurs propres ainsi que sur la polarisation et la masse virtuelle.

1. Nous utiliserons les notations et les résultats de deux Notes précédentes (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>).

Si l'on veut exprimer une fonction  $\alpha(z) \in H$  comme un potentiel de double couche à densité  $\mu(z)$  sur la surface S, on est conduit à l'équation intégrale de Poincaré et Fredholm

$$(1) \quad \alpha(z) = \mu(z) + \frac{1}{2\pi} \int_S \mu(\zeta) \frac{\partial}{\partial n_\zeta} \left[ \frac{1}{r(z, \zeta)} \right] d\sigma_\zeta \quad (z, \zeta \in S).$$

La possibilité de résoudre cette équation et la rapidité du calcul numérique de la solution dépendent de la nature des valeurs propres  $\lambda_\nu$  de l'équation homogène correspondante

$$(1') \quad 0 = \mu_\nu(z) - \frac{\lambda_\nu}{2\pi} \int_S \mu_\nu(\zeta) \frac{\partial}{\partial n_\zeta} \left[ \frac{1}{r(z, \zeta)} \right] d\sigma_\zeta \quad (z, \zeta \in S).$$

Au lieu d'étudier la fonction propre  $\mu_\nu(z)$  directement sur la surface S, on peut introduire les fonctions harmoniques  $\varphi_\nu \in H$  et  $\tilde{\varphi}_\nu \in \tilde{H}$  par les conditions aux limites

$$(2) \quad \varphi_\nu(z) = \tilde{\varphi}_\nu(z) = \mu_\nu(z) \quad \text{sur } S.$$

De cette manière, chaque fonction propre sur S engendre une paire de fonctions, l'une harmonique en D et l'autre en  $\tilde{D}$ , dont les valeurs s'accordent

sur S. La discontinuité du potentiel de double couche implique

$$(3) \quad \varphi_\nu(z) = \frac{\lambda_\nu}{2\pi(1+\lambda_\nu)} \int_S \varphi_\nu(\zeta) \frac{\partial}{\partial n_\zeta} \left[ \frac{1}{r(z, \zeta)} \right] d\sigma_\zeta \quad \text{pour } z \in D,$$

$$(4) \quad \tilde{\varphi}_\nu(z) = \frac{\lambda_\nu}{2\pi(1-\lambda_\nu)} \int_S \tilde{\varphi}_\nu(\zeta) \frac{\partial}{\partial n_\zeta} \left[ \frac{1}{r(z, \zeta)} \right] d\sigma_\zeta \quad \text{pour } z \in \tilde{D}$$

et la continuité de la dérivée normale implique

$$(5) \quad \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial n} = - \frac{\lambda_\nu - 1}{\lambda_\nu + 1} \frac{\partial \tilde{\varphi}_\nu}{\partial n} \quad \text{sur } S.$$

Les fonctions propres  $\mu_\nu(z)$  ne sont déterminées qu'à une constante multiplicative près; nous la fixerons en posant la condition  $(\tilde{\varphi}_\nu)^2 = 1$ . En combinant cette norme avec (2) et (5) on obtient  $(\varphi_\nu)^2 = (\lambda_\nu - 1)(\lambda_\nu + 1)^{-1}$ . Mais le membre gauche (une norme à la Dirichlet) est non négatif d'où il suit le résultat bien connu  $|\lambda_\nu| \geq 1$ . L'égalité n'est valable que pour la valeur propre « triviale »  $\lambda_0 = 1$  à laquelle correspondent  $\varphi_0$  qui n'est qu'une constante et  $\tilde{\varphi}_0$  qui est le potentiel électrostatique du conducteur S.

Par intégration par parties, on déduit aisément pour une paire quelconque de fonctions propres.

$$(6) \quad (\varphi_\nu, \varphi_\mu) = \frac{\lambda_\nu}{2\pi(\lambda_\nu - 1)} [\varphi_\nu, \varphi_\mu], \quad (\tilde{\varphi}_\nu, \tilde{\varphi}_\mu) = \frac{\lambda_\nu}{2\pi(\lambda_\nu + 1)} [\tilde{\varphi}_\nu, \tilde{\varphi}_\mu].$$

Il s'ensuit que les fonctions propres appartenant à des valeurs propres différentes sont orthogonales les unes aux autres dans les trois métriques. Nous avons démontré (1) l'inégalité

$$(7) \quad (\tilde{\alpha})^2 \geq (\alpha)^2 \frac{|\alpha|^2}{[\alpha]^2}$$

pour une paire quelconque de fonctions harmoniques  $\alpha \in H$  et  $\tilde{\alpha} \in \tilde{H}$  qui satisfont à la condition  $\alpha = \tilde{\alpha}$  sur S. Il suit de (6), et des normes de  $\varphi_\nu$  et  $\tilde{\varphi}_\nu$ , que

$$(7') \quad (\tilde{\varphi}_\nu)^2 = (\varphi_\nu)^2 \frac{|\varphi_\nu|^2}{[\varphi_\nu]^2}.$$

Donc le cas d'égalité est atteint une infinité de fois dans la relation importante (7). Observons qu'on peut montrer que l'égalité en (7) caractérise les paires de fonctions  $\varphi_\nu$  et  $\tilde{\varphi}_\nu$ .

2. Nous considérons maintenant les valeurs propres non-triviales et les fonctions correspondantes  $\varphi_\nu \in H$ ,  $\tilde{\varphi}_\nu \in \tilde{H}$ . Il suit de (5) que ces fonctions n'ont pas de source à l'infini. On peut démontrer que les fonctions  $\tilde{\varphi}_\nu$  forment une suite complète de fonctions orthonormales avec la métrique à la Dirichlet dans le sous-espace fonctionnel  $\tilde{H}_0$  qui contient les éléments de  $\tilde{H}$  qui n'ont pas de source à l'infini.

Soit  $\Lambda$  la plus petite valeur propre positive non-triviale et  $-\lambda$  la plus grande.

valeur propre négative parmi les  $\lambda_v$ . Pour une fonction  $\tilde{\alpha}_0 \in \tilde{H}_0$  quelconque on a les deux inégalités doubles

$$(8) \quad 2\pi\left(1 - \frac{1}{\lambda}\right) \leq \frac{[\tilde{\alpha}_0]^2}{(\tilde{\alpha}_0)^2} \leq 2\pi\left(1 + \frac{1}{\Lambda}\right),$$

$$(8') \quad 2\pi\left(1 - \frac{1}{\Lambda}\right) \leq \frac{\{\tilde{\alpha}_0\}^2}{(\tilde{\alpha}_0)^2} \leq 2\pi\left(1 + \frac{1}{\lambda}\right).$$

On démontre ces inégalités en développant  $\tilde{\alpha}_0$  en série « de Fourier » dans le système orthonormal formé par les  $\tilde{\varphi}_v$  et utilisant (6).

Choisissons en particulier  $\tilde{\alpha}_0 = \sum e_i \psi_i$  où les  $\psi_i$ , liées à la polarisation, sont définies de la même manière que dans une Note précédente <sup>(2)</sup>. Puisque  $\tilde{\alpha}_0$  prend les mêmes valeurs sur  $S$  que  $\alpha = \sum e_i x_i$  nous déduisons des formules (1) et (10) de <sup>(2)</sup> que

$$(9) \quad \{\tilde{\alpha}_0\}^2 = 4\pi \mathbf{V} - \mathbf{G}, \quad (\tilde{\alpha}_0)^2 = \mathbf{P}.$$

Par conséquent (8') nous fournit une double inégalité pour la polarisation dans la direction  $\mathbf{e}$ ,

$$(10) \quad 2\pi(1 - \Lambda^{-1}) \leq \mathbf{P}^{-1}(4\pi \mathbf{V} - \mathbf{G}) \leq 2\pi(1 + \lambda^{-1}).$$

D'une manière analogue, nous obtenons pour la masse virtuelle dans la direction  $\mathbf{e}$ ,

$$(11) \quad 2\pi(1 - \lambda^{-1}) \leq \mathbf{G}\mathbf{W}^{-1} \leq 2\pi(1 + \Lambda^{-1}).$$

Si  $\lambda$  et  $\Lambda$  sont connus, (10) et (11) nous fournissent des bornes pour  $\mathbf{P}$  et  $\mathbf{W}$ . Inversement, nous pouvons utiliser ce que nous savons sur  $\mathbf{P}$  et  $\mathbf{W}$  pour obtenir des informations sur  $\lambda$  et  $\Lambda$ . Ainsi en combinant les formules (11) et (11') d'une Note précédente <sup>(2)</sup> avec (10) et (11) de la Note présente, on obtient

$$(12) \quad 2\pi(1 - \Lambda^{-1}) \leq \mathbf{G}\mathbf{V}^{-1}, \quad 2\pi(1 - \lambda^{-1}) \leq (4\pi \mathbf{V} - \mathbf{G})\mathbf{V}^{-1},$$

où les membres droits dépendent directement de la forme géométrique de  $S$ . Nous avons montré <sup>(2)</sup> que la forme quadratique définie  $\mathbf{G}$  a la trace  $4\pi \mathbf{V}$ ; donc il existe une direction  $\mathbf{e}$  qui rend la valeur de  $\mathbf{G}$  non supérieure à  $(4/3)\pi \mathbf{V}$ . Il suit de (12) que

$$(13) \quad \Lambda \leq 3.$$

Dans cette inégalité qui est valable pour une surface fermée  $S$  quelconque, le cas d'égalité est atteint lorsque  $S$  est une sphère. Le résultat (13) est important : il montre que la série de Neumann et Liouville qui exprime la solution de l'équation intégrale (1) ne converge jamais plus rapidement qu'une série géométrique dont le terme général est  $3^{-n}$ .

A l'aide de (11) nous pouvons voir intuitivement le comportement de  $\lambda$  lorsque la surface  $S$  en s'aplatissant graduellement tend vers une plaque. En

effet  $\mathbf{G} \leq 4\pi \mathbf{V}$  et ainsi  $\mathbf{G}$  tend vers zéro avec  $\mathbf{V}$  tandis que  $\mathbf{W}$  ne tend pas vers zéro dans toutes les directions. En effet, une plaque a une masse virtuelle non nulle perpendiculairement à son plan. Par conséquent, en vertu de (11),  $\lambda$  doit tendre vers 1.

(\*) Séance du 12 juin 1957.

(<sup>1</sup>) M. SCHIFFER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2680.

(<sup>2</sup>) M. SCHIFFER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3118.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Systèmes différentiels admettant des solutions bornées*. Note (\*) de M. CONSTANTIN CORDUNEANU, présentée par M. Arnaud Denjoy.

La Note contient quelques théorèmes d'existence des solutions bornées, sur un demi-axe ou sur l'axe réel, pour deux classes de systèmes différentiels. On utilise le théorème de Schauder-Tychonoff sur l'existence des points invariants.

1. Soit

$$(1) \quad y'_i = f_i(x, y_1, \dots, y_n) \quad (i=1, 2, \dots, n),$$

un système différentiel dans lequel les fonctions  $(f_i(x, y_1, \dots, y_n))$  sont continues et bornées dans l'ensemble

$$(\bar{\Delta}) \quad x \geq 0, \quad |y_i| \leq H, \quad (i=1, 2, \dots, n)$$

$H$  étant une constante positive.

Admettons l'existence des dérivées  $\partial f_i / \partial y_n$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) et supposons que pour tout indice  $i$ , on a

$$(A) \quad -M \leq \frac{\partial f_i}{\partial y_i} \leq -m < 0$$

ou

$$(B) \quad 0 < m \frac{\partial f_i}{\partial y_i} \leq M$$

dans  $\bar{\Delta}$ ;  $M$  et  $m$  sont deux nombres positifs.

Nous allons désigner, dans ce qui suit, par  $i_A$  (resp.  $i_B$ ) un indice quelconque pour lequel la condition (A) [resp. (B)] est satisfaite.

Soit

$$K = \max_i \left\{ \sup |f_i(x, y_1, \dots, y_{i-1}, 0, y_{i+1}, \dots, y_n)| \right\} \quad x, y_1, \dots, y_n \in \bar{\Delta}$$

et supposons encore

THÉORÈME I. — *Si les conditions ci-dessus spécifiées sont satisfaites, il existe au moins une solution du système (1), définie sur le demi-axe  $x \geq 0$  et dont le graphique appartient à  $\bar{\Delta}$ , telle que*

$$(3) \quad y_i(0) = 0, \quad i = i_A.$$

*Démonstration.* — On considère l'espace  $\mathcal{C}_c(\mathbb{R}_+, \mathbb{R}^n)$ , c'est-à-dire l'espace des applications continues du demi-axe  $x \geq 0$  dans l'espace euclidien à  $n$  dimensions, avec la topologie de la convergence compacte. C'est un espace vectoriel topologique, localement convexe et métrisable <sup>(1)</sup>. Cette dernière propriété nous permettra d'utiliser les suites dénombrables.

Si  $u = (u_1(x), \dots, u_n(x)) \in \mathcal{C}_c(\mathbb{R}_+, \mathbb{R}^n)$  est une application telle que

$$(4) \quad |u_i(x)| \leq H, \quad x \geq 0, \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

nous allons désigner par  $\mathcal{A}u = y = (y_1(x), \dots, y_n(x))$  l'application définie à l'aide des conditions.

$$(5) \quad y'_i = f_i(x, u_1, \dots, u_{i-1}, y_i, u_{i+1}, \dots, u_n), \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

$$(6) \quad y_i(0) = 0, \quad i = i_A, \quad \sup |y_i(x)| < +\infty, \quad x \geq 0, \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

L'existence et l'unicité de cette application est une conséquence immédiate des résultats que nous avons établis antérieurement <sup>(2)</sup>.

La continuité de l'opérateur  $\mathcal{A}$  reste une question qui repose sur des faits assez simples et nous n'allons pas exposer les détails.

Les limitations obtenues dans le même travail <sup>(2)</sup>, pour les solutions des équations différentielles de la forme  $y' = f(x, y)$ , nous montrent que

$$(7) \quad |y_i(x)| \leq H, \quad x \geq 0, \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Il s'ensuit, en tenant compte des hypothèses, qu'on peut trouver une constante  $K^* > 0$ , telle que

$$(8) \quad |y'_i(x)| \leq K^*, \quad x \geq 0, \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Maintenant il est aisé de voir que l'ensemble des applications  $y = \mathcal{A}u$ ,  $u$  satisfaisant à la condition (4), est compact dans l'espace  $\mathcal{C}_c(\mathbb{R}_+, \mathbb{R}^n)$ . Remarquons seulement que les inégalités (7) et (8) nous permettent d'appliquer le théorème d'Ascoli <sup>(1)</sup>.

Par conséquent, le théorème de Schauder-Tychonoff est applicable à l'opérateur  $\mathcal{A}$ , ce qui achève la démonstration.

*Remarque 1.* — Quand tout indice  $i$  est un  $i_B$ , le théorème assure au moins, l'existence d'une solution définie sur le demi-axe  $x \geq 0$  et dont le graphique appartient à  $\bar{\Delta}$ .

*Remarque 2.* — On peut aisément obtenir un théorème analogue au précédent, dans lequel les conditions initiales soient de la forme

$$(3') \quad y_i(0) = y_i^0, \quad i = i_A,$$

$y_i^0$  étant des nombres réels.

2. Considérons maintenant le système (1) dans lequel les fonctions  $f_i(x, y_1, \dots, y_n)$  sont continues et bornées dans l'ensemble

$$(\bar{\Delta}_1) \quad -\infty < x < +\infty, \quad |y_i| \leq H_1 \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

Nous admettons l'existence des dérivées  $\partial f_i / \partial y_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) et supposons que les conditions (A) et (B) sont aussi satisfaites, cette fois dans  $\bar{\Delta}_1$ .

$K_1$  ayant une définition semblable à la définition de  $K$ , nous supposons

$$(9) \quad K_1 \leq m H_1,$$

**THÉOREME II.** — *Si les conditions énoncées ci-dessus sont satisfaites, il existe au moins une solution du système (1), définie sur l'axe réel et dont le graphique appartient à  $\bar{\Delta}_1$ .*

La démonstration repose sur les mêmes principes. On utilisera cette fois l'espace  $\mathcal{C}_c(\mathbb{R}, \mathbb{R}^n)$  et la limitation de la solution bornée, sur tout l'axe réel, d'une équation différentielle du premier ordre <sup>(2)</sup>.

Une conséquence du théorème II et d'un autre théorème que nous avons établi <sup>(2)</sup> est le suivant :

**THÉOREME III.** — *En dehors des hypothèses du théorème II, admettons que les fonctions  $f_i(x, y_1, \dots, y_n)$  sont périodiques par rapport à  $x$ , avec une même période  $\omega$ . Alors, il existe au moins une solution périodique du système (1), de période  $\omega$ , dont le graphique appartient à  $\bar{\Delta}_1$ .*

D'ailleurs, ce théorème peut être obtenu à l'aide du principe de Schauder, en utilisant l'espace de Banach des applications périodiques de l'intervalle  $[0, \omega]$  dans  $\mathbb{R}^n$  [c'est-à-dire, telles que  $u(0) = u(\omega)$ ].

3. Trois théorèmes analogues aux précédents peuvent être établis, d'une manière tout à fait semblable, pour les systèmes

$$(10) \quad y_i'' = f_i(x, y_1, \dots, y_n) \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

**THÉOREME IV.** — *Supposons que les fonctions  $f_i(x, y_1, \dots, y_n)$  satisfont aux conditions du théorème I et que tout indice  $i$  est un  $i_B$ . Il existe alors au moins une solution du système (10), définie sur le demi-axe  $x \geq 0$  et dont le graphique appartient à  $\bar{\Delta}$ , telle qu'on ait pour tout indice  $i$*

$$(11) \quad y_i(0) = 0 \quad \text{ou} \quad y_i'(0) - h_i y_i(0) = 0, \quad h_i \geq 0.$$

**THÉOREME V.** — *Si les fonctions  $f_i(x, y_1, \dots, y_n)$  satisfont aux conditions du théorème II, tout indice  $i$  étant un  $i_B$ , il existe au moins une solution du système (10), définie sur l'axe réel et dont le graphique appartient à  $\bar{\Delta}_1$ .*

**THÉOREME VI.** — *Les conditions du théorème V étant vérifiées, le système (10) admet au moins une solution périodique, de période  $\omega$  dont le graphique appartient à  $\bar{\Delta}_1$ , dès que les fonctions  $f_i(x, y_1, \dots, y_n)$  sont périodiques par rapport à  $x$ , avec la période  $\omega$ .*

4. En ce qui concerne l'unicité des solutions dont l'existence vient d'être établie, nous avons obtenu quelques résultats <sup>(3)</sup> sous des hypothèses un peu différentes.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(1) N. BOURBAKI, *Topologie générale*, chap. IX, X. Paris, 1948-1949.

(2) *Analele Șt. ale Univ. « Al. I. Cuza » din Iași*, II, 1956, p. 33.

(3) *Studii și Cercetări Șt., Acad. R. P. R., Filiala Iași*, 7, 1956, p. 129.

TOPOLOGIE. — *Une relation entre groupes d'homotopie et groupes de cohomologie*. Note (\*) M. J. F. ADAMS, présentée par M. Jacques Hadamard.

THÉOREME 1. — *Si  $\pi_{2n-1}(S_n)$  et  $\pi_{4n-1}(S^{2n})$  contiennent chacun un élément dont l'invariant de Hopf soit égal à un, alors  $n \leq 4$ .*

Ce théorème se déduit facilement des théorèmes 2, 3, 4 et du lemme qui suivent.

Soit  $X$  un espace tel que  $H_t(X)$  soit de type fini (pour chaque  $t$ ); soit  $S^n X$  sa suspension itérée; soit

$$\pi_m^S(X) = \lim_{n \rightarrow \infty} \pi_{m+n}(S^n X)$$

le  $m^{\text{ième}}$  groupe d'homotopie « stable ». Soit  $p$  un entier premier fixé, et soit  $H^*(X; Z_p)$  le groupe de cohomologie (augmentée, singulière) de  $X$ . Alors  $H^*(X; Z_p)$  est un module gradué (à gauche) sur l'algèbre graduée de Steenrod  $A = A_p[(1)]$ , p. 43]. On munit  $Z_p$  de la structure triviale de  $A$ -module gradué ( $\deg Z_p = 0$ ). On a donc le groupe bigradué  $\text{Ext}_A^{s,t}(H^*(X; Z_p), Z_p)$ : le degré  $s$  est celui de  $\text{Ext}_A^s(K, L)$ ; le degré  $t$  est celui de  $H^t(X; Z_p)$ .

THÉOREME 2. — *Il y a une suite spectrale  $E_r^{s,t} = E_r^{s,t}(X)$  comme suit :  $E_r^{s,t} = 0$  si  $s < 0$  ou si  $t < s$ ; la différentielle  $d_r$  applique  $E_r^{s,t}$  dans  $E_r^{s+r, t+r-1}$ ;  $E_2^{s,t} = \text{Ext}_A^{s,t}(H^*(X; Z_p), Z_p)$ ;  $E_{r+1}^{s,t} = H^{s,t}(E_r^*, d_r)$ ;  $E_R^{s,t} \subset E_r^{s,t}$  si  $s < r < R \leq \infty$ ;  $E_\infty^{s,t} = \bigcap_{s < r < \infty} E_r^{s,t}$ . Avec une filtration convenable  $(B^{s, m+s})$  de  $B^{0, m} = \pi_m^S(X)$ , on a*

$$E_\infty^{s,t} = B^{s,t} / B^{s+1, t+1}.$$

Pour que  $x \in \bigcap_{t-s=m} B^{s,t}$ , il faut et il suffit qu'il existe un entier  $q$  premier à  $p$  tel que  $qx = 0$ .

Prenons désormais pour  $X$  la sphère  $S^0$ . Alors

$$E_2^{s,t} = \text{Ext}_A^{s,t}(Z_p, Z_p) = H^{s,t}(A).$$

THÉOREME 3. — *Il y a des produits associatifs*

$$E_r^{s,t} \otimes E_r^{s',t'} \rightarrow E_r^{s+s', t+t'}$$

comme suit : ces produits satisfont à

$$\begin{aligned} uv &= (-1)^{(t-s)(t'-s')} vu, \\ d_r(uv) &= (d_r u)v + (-1)^{t-s} u(d_r v), \\ \{uv\} &= \{u\}\{v\}. \end{aligned}$$

Pour  $r = 2$ , le produit coïncide [au signe  $(-1)^{ts'}$  près] avec le cup-produit

$$H^{s,l}(A) \otimes H^{s',l'}(A) \rightarrow H^{s+s',l+l'}(A).$$

Pour  $r = \infty$  on l'obtient en passant au quotient à partir du produit de composition

$$\pi_m^S(S^0) \otimes \pi_{m'}^S(S^0) \rightarrow \pi_{m+m'}^S(S^0).$$

On suppose désormais  $p = 2$ , et l'on pose  $H^s(A) = \sum_t H^{s,l}(A)$ . Alors  $H^0(A)$  a comme  $\mathbb{Z}_p$ -base l'élément 1, et  $H^1(A)$  a comme  $\mathbb{Z}_p$ -base des éléments  $h_m$  ( $m = 0, 1, 2, \dots$ ), le degré  $t$  de  $h_m$  étant  $2^m$ . Soit  $\varphi \in \pi_{2n-1}^S(S^n)$  un élément dont l'invariant de Hopf soit égal à 1; soit  $h'' = \{\varphi\} \in \pi_{n-1}^S(S^0)$  et  $h' = \{h''\} \in E_{\infty}^{1,n}$ . Alors :

LEMME. — On a  $n = 2^m$  et  $h' = h_m$ .

Réciproquement, si  $h_m \in E_{\infty}^{1,2^m}$ , alors il y a un  $\varphi \in \pi_{2n-1}^S(S^n)$  (où  $n$  désigne  $2^m$ ) dont l'invariant de Hopf soit égal à un.

Ce lemme vaut pour  $m = 0$  en admettant que  $\varphi = 2 \in \pi_1(S^1)$ .

THÉORÈME 4. — Entre les produits  $h_i h_j \in H^2(A)$  il n'y a pas d'autre relation linéaire que celles résultant de  $h_i h_{i+1} = 0$  (et de l'anticommutativité). Entre les produits  $h_i h_j h_k \in H^3(A)$  il n'y a pas d'autre relation linéaire que celles résultant des relations

$$h_i h_{i+1} h_j = 0, \quad (h_i)^2 h_{i+2} = (h_{i+1})^3, \quad h_i (h_{i+2})^2 = 0$$

et de l'anticommutativité.

Ce théorème se démontre en appliquant les résultats de <sup>(2)</sup> (p. 349) à une suite infinie de sous-algèbres normales  $A^r$  de  $A = A^1$  telles que  $H^*(A^r/A^{r+1})$  soit connu.

Voici comment le théorème 1 se déduit des résultats précédents. Supposons qu'on ait (avec les notations du lemme) des éléments

$$h''_m = \{\varphi\} \in \pi_{n-1}^S(S^0), \quad h''_{m+1} = \{\psi\} \in \pi_{2n-1}^S(S^0),$$

avec  $n = 2^m$ ; et supposons que  $m \geq 3$ . D'après les théorèmes 2, 3, 4 et le lemme, on a  $2(h''_m)^2 \neq 0$ . D'autre part, d'après la loi d'anticommutativité de  $\pi_*^S(S^0)$ , on a  $2(h''_m)^2 = 0$ .

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(<sup>1</sup>) H. CARTAN, *Comm. Math. Helv.*, 29, 1955, p. 40-58.

(<sup>2</sup>) H. CARTAN et S. EILENBERG, *Homological Algebra (Princeton Math. Series, n° 19, 1956)*.



GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur une connexion euclidienne d'espace d'éléments linéaires.* Note (\*) de M. HASSAN AKBAR-ZADEH, présentée par M. Joseph Pérès.

Définition d'une connexion euclidienne par un espace d'éléments linéaires. Nouvelle caractérisation d'une connexion « finslérienne ». Cas d'une connexion de Cartan.

1. a.  $V_n$  est une variété différentiable de dimension  $n$  et de classe  $C^\infty$ . Soit  $\mathcal{V}$  l'espace fibré des vecteurs tangents à  $V_n$ , de groupe structural  $GL(n, \mathbb{R})$  et de fibre isomorphe à  $\mathbb{R}^n$ . On désignera par  $z$  un point de  $\mathcal{V}$ , par  $\pi$  la projection canonique de chaque  $z \in \mathcal{V}$  sur son origine  $x \in V_n$  ( $\pi z = x$ ). L'espace quotient  $W$  de  $\mathcal{V}$  par la relation d'équivalence définie par la colinéarité positive sera dit, l'espace des directions orientées tangentes à  $V_n$ . Si  $\eta$  est la projection canonique  $\mathcal{V} \rightarrow W$  correspondante  $\eta z = y \in W$ . L'espace  $W$  est muni d'une structure fibrée sur  $V_n$ ; si  $p$  est la projection de  $W$  sur  $V_n$  on a  $py = x$ . Entre  $p, \eta$  et  $\pi$  vient  $p \circ \eta = \pi$ .

b. On appellera champ de tenseurs affines au sens large, une application qui à  $z \in \mathcal{V}$  fait correspondre un élément de l'algèbre tensorielle affine construite sur  $T\pi z$ . Soit  $t$  un tel champ. Nous dirons que  $t$  est un champ de tenseurs au sens restreint si,  $z_1$  et  $z_2 \in \eta^{-1}$ , on a pour  $z_2 = \lambda z_1$  ( $\lambda > 0$ ),  $t(z_2) = \lambda^p t(z_1)$ , où  $p \in \mathbb{R}$  sera dit le degré du tenseur  $t$ . Un tenseur restreint de degré 0 n'est autre qu'un tenseur sur  $W$ . On désignera par  $\mathcal{V}$  le champ canonique de vecteurs ( $\in T\pi z$ ) défini par  $z$ . Soit  $g_{ij}$  un champ de tenseurs restreint de degré 0, symétrique et défini  $> 0$ . Nous dirons que la donnée de  $g_{ij}$  doue  $W$  d'une structure de variété finslérienne. A ce champ de tenseurs on peut faire correspondre un scalaire restreint de degré 2 tel que

$$(1.1) \quad {}_2F = \mathcal{L}^2 = g_{ij}(x, \mathcal{V}) \mathcal{V}^i \mathcal{V}^j,$$

où  $\mathcal{L}$  sera par définition la longueur du vecteur tangent  $\mathcal{V}$  à  $V_n$  en  $x$ . La structure de variété finslérienne définit par  $l = (1/\mathcal{L})\mathcal{V}$  un champ canonique de vecteurs unitaires.

2. Une connexion linéaire est définie ici par la donnée, pour chaque voisinage  $U$  de  $V_n$ , de matrices de 1-forme  $(\omega_j^i)$  sur  $p^{-1}(U)$ , satisfaisant sur  $p^{-1}(U \cap V)$  à la condition classique de cohérence. A la connexion linéaire envisagée correspond une 1-forme  $\omega$  sur  $W$  à valeurs dans l'algèbre de  $GL(n, \mathbb{R})$ . Par image réciproque on obtiendra une 1-forme  $\eta^* \omega$  sur  $\mathcal{V}$ . Nous dirons que l'ensemble  $(\alpha^i, \theta^i)$  où  $\alpha_j^i \in T_{p^{-1}(x)}^*$  et  $\theta^i = \nabla \mathcal{V}^i$ , constitue un corepère de l'espace vectoriel tangent à  $\mathcal{V}$ , si les restrictions des  $\theta^i$  à la fibre  $\pi^{-1}(x)$  forment un système linéairement indépendant. Dans ce cas la connexion linéaire  $\omega$  sera dite régulière. Si l'on pose  $\beta^i = \nabla l$ , ( $l_i \beta^i = 0$ ) alors les  $(\alpha^i, \beta^i)$  forment un système de générateurs pour les 1-formes de l'espace vectoriel tangent à  $W$  et la matrice

de la connexion s'écrit d'une façon unique

$$\omega_j^i = \gamma_{jk}^i \alpha^k + B_{jk}^i \beta^k \quad (\text{avec } B_{j0}^i = 0),$$

où les  $\gamma_{jk}^i$  et  $B_{jk}^i$  sont des quantités restreintes sur  $W$  et l'indice 0 désigne la multiplication contractée par  $l$ . Pour qu'une connexion linéaire soit naturellement associée à une connexion euclidienne il faut et il suffit que  $\nabla g_{ij} = 0$  d'où

$$(2.1) \quad \gamma_{ijk} + \gamma_{jik} = \partial_k g_{ij} \quad (\gamma_{ijk} = g_{jr} \gamma_i^r{}_k),$$

$$(2.2) \quad C_{ijk} + C_{jik} = \partial_k g_{ij}, \quad \nabla^k \partial_k g_{ij} = 0 \quad (\mathcal{L} C_{ijk} = B_{ijk} = g_{jr} B_i^r{}_k).$$

Les  $\partial_k$  et  $\partial_{\bar{k}}$  sont les dérivées pfaffiennes par rapport aux corepères  $(\alpha^k, \theta^k)$ .

3. A la connexion euclidienne régulière  $\omega$  on peut associer une 2-forme sur  $W$  telle que;

$$\Sigma^i = d\alpha^i + \omega_j^i \wedge \alpha^j.$$

Elle sera dite *la forme de torsion de la connexion*. Le système de Pfaff  $\alpha^i = 0$  étant complètement intégrable, les  $d\alpha^i$  peuvent s'écrire d'une façon unique;

$$(3.1) \quad d\alpha^i = \left(\frac{1}{2}\right) b_{jh}^i \alpha^j \wedge \alpha^h + E_{jh}^i \alpha^j \wedge \beta^h \quad (E_{j0}^i = 0)$$

où les  $b_{jh}^i$  et  $E_{jh}^i$  sont des quantités de degré 0;  $\Sigma^i$  peut être mis sous la forme

$$(3.2) \quad \Sigma^i = A_{jh}^i \beta^h \wedge \alpha^j + L_{jh}^i \alpha^j \wedge \alpha^h \quad (A_{j0}^i = 0).$$

Les  $A_{jh}^i$  et  $L_{jh}^i$  sont les composantes de deux tenseurs du types (1.2) qui seront dits *les tenseurs de torsion*. En reportant (3.1) dans (3.2) et en identifiant les deux membres, on a,

$$(3.3) \quad A_{jh}^i = B_{jh}^i - E_{jh}^i, \quad L_{jh}^i = \left(\frac{1}{2}\right) (b_{jh}^i + \gamma_h^i{}_j - \gamma_j^i{}_h).$$

Supposons que pour une connexion euclidienne régulière  $\omega$  on ait

$$(3.4) \quad A_{jih} = A_{ijh}, \quad L_{jih} = 0 \quad (A_{jih} = g_{ir} A_j^r{}_h, \quad L_{jih} = g_{ir} L_j^r{}_h).$$

Compte tenu de (3.3) les systèmes (2.1), (2.2) et (3.4) nous donnent

$$(3.5) \quad C_{ijk} = \left(\frac{1}{2}\right) \partial_k g_{ij} + \left(\frac{1}{2}\right) (D_{ijk} - D_{jik}) \quad (\mathcal{L} D_{ijk} = E_{jik} = g_{ir} E_j^r{}_k),$$

$$(3.6) \quad \gamma_{ijk} = \frac{1}{2} (\partial_i g_{jk} + \partial_k g_{ij} - \partial_j g_{ki}) - \frac{1}{2} (b_{jik} + b_{kji} - b_{ikj}) \quad (b_{jkh} = g_{hi} b_j^i{}_k).$$

Inversement les quantités  $C_{ijk}$  et  $\gamma_{ijk}$  définies par (3.5) et (3.6) satisfont aux systèmes (2.1), (2.2) et (3.4) d'où :

DÉFINITION. — Sur une variété finslérienne, nous appelons *connexion finslérienne*, toute connexion euclidienne telle que la connexion linéaire associée satisfasse à (3.4). Les coefficients d'une telle connexion peuvent être exprimés par les formules (3.5) et (3.6).

4. *Relation entre F et  $g_{ij}$ .* — Considérons un recouvrement de  $V_n$  par des voisinages  $U$  munis des repères naturels de coordonnées locales; à quelle condition  $g_{ij}$  peut-il se déduire de  $F$  par

$$(4.1) \quad g_{ij} = \partial_i^2 F?$$

où  $F$  est défini par (4.1) et  $\delta_i$  désigne la dérivée pfaffienne relative à  $d\psi^i$ . Supposons qu'il existe une connexion finslérienne associée au tenseur  $g_{ij}$ , entre les dérivées pfaffiennes  $\partial_h$  et  $\delta_h$  de  $g_{ij}$  vient la relation

$$(4.2) \quad \partial_h g_{ij} = \delta_h g_{ij} - \delta_s g_{ij} \mathfrak{R}^s_m C_m^s h,$$

Si, pour un recouvrement de  $V_n$  par des voisinages munis des repères précédents,  $g_{ij}$  est défini par (4.1), d'après (3.5) et (4.2) le tenseur de torsion d'une connexion finslérienne associée à  $g_{ij}$  doit satisfaire à

$$(4.3) \quad A_{0jk} = 0.$$

Inversement il est aisé de vérifier que la condition (4.3) est suffisante d'où :

**THÉORÈME.** — *Si  $V_n$  est recouvert par des voisinages  $U$  munis des repères naturels de coordonnées locales, pour que  $g_{ij}$  se déduise de  $F$  par la formule (4.1) il faut et il suffit que le tenseur de torsion d'une connexion finslérienne associée au tenseur  $g_{ij}$  satisfasse à (4.3).*

**DÉFINITION.** — *Nous appelons connexion de Cartan, une connexion finslérienne telle que le tenseur de torsion satisfasse à (4.3).*

$F$  étant donnée, une telle connexion existe et est unique.

(\*) Séance du 6 mai 1957.

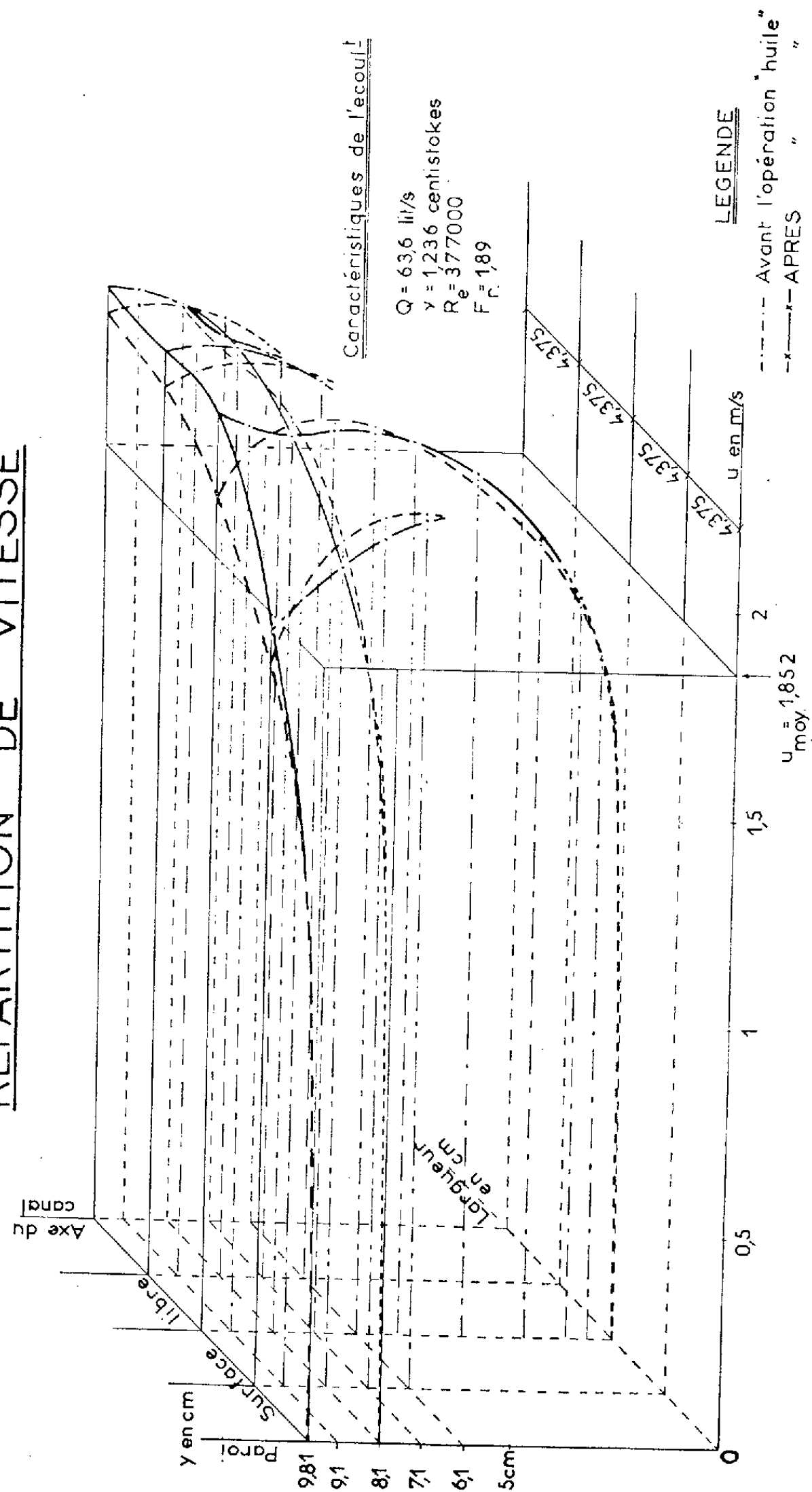
**MÉCANIQUE DES FLUIDES.** — *Influence de la capillarité sur l'écoulement à surface libre.* Note (\*) de M. **CHEN CHE-PEN**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans un écoulement à surface libre, chaque particule de fluide est soumise à quatre sortes de forces : force d'inertie, force de pesanteur, force de viscosité et force de pression. Les particules situées sur la surface libre sont soumises en outre aux forces de capillarité, qui interviennent sur les conditions limites. Ces forces s'équilibrent pendant l'écoulement.

L'influence de la capillarité est évidemment très faible, puisqu'elle n'agit que sur une partie de fluide. Nous nous proposons ici de mettre en évidence cette influence.

Pour cela, dans un canal d'essai en verre de section rectangulaire de 35 cm de large et de 25 cm de haut, et de 12 m de long, nous mesurons la répartition de vitesse d'un écoulement dans une section transversale

# REPARTITION DE VITESSE



ce qui diminue pratiquement les ondes de capillarité sans changer les autres facteurs. Voici le résultat obtenu représenté par la figure ci-dessus.

Il est à noter que :

1° les valeurs de vitesse indiquées ci-dessus sont les moyennes dans le temps de cinq mesures successives avec un intervalle de 1 mn;

2° si la variation de vitesse est de l'ordre de 4 % au maximum seulement, l'allure des courbes de répartition de vitesse change cependant nettement;

3° la perte de charge due aux ondes de capillarité n'est pas mesurable avec des pointes qui donnent les lectures jusqu'à 1/20<sup>e</sup> de millimètre; ceci n'a rien d'étonnant, puisqu'elle est très petite par rapport à celle due à la viscosité;

4° les forces de capillarité agissant suivant la normale à la surface libre, c'est-à-dire suivant la verticale, on peut constater dans l'ensemble qu'elles accentuent le gradient de vitesse près de la surface libre.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

HYDRAULIQUE. — *Appareil de mesure de niveau par variation de résistance.*

Note (\*) de MM. JEAN NOUGARO, JACQUES DAT et GEORGES GIRALT, transmise par M. Léopold Escande.

Les auteurs proposent un dispositif de mesure et d'enregistrement des niveaux dynamiques, basé sur l'emploi d'une jauge à fils et donnant une courbe de réponse linéaire et indépendante des variations de la résistivité de l'eau.

Nous avons cherché à perfectionner un dispositif étudié précédemment <sup>(1)</sup> qui présentait l'inconvénient d'être soumis à l'influence des variations de la résistivité de l'eau.

Le principe du dispositif proposé est le suivant (schéma I) :

Deux jauges plongeant dans l'eau sont en parallèle avec des plaques constamment noyées.

La résistance des jauges est de la forme  $k' \rho / h$  et la résistance des plaques de la forme  $k'' \rho$ ,  $\rho$  étant la résistivité de l'eau,  $k'$  et  $k''$  deux constantes.

Le courant  $i$  passant dans les jauges sera donné par l'expression

$$i = \frac{I k'' \rho}{k'' \rho + \frac{k' \rho}{h}} = \frac{I}{1 + \frac{1}{kh}}, \quad \text{avec } k = \frac{k'}{k''}.$$

Il suffit d'adapter le système et de réaliser  $1/kh \gg 1$  pour pouvoir écrire

$$i = k I h.$$

Les variations d'intensité sont ainsi indépendantes de la résistivité de l'eau.

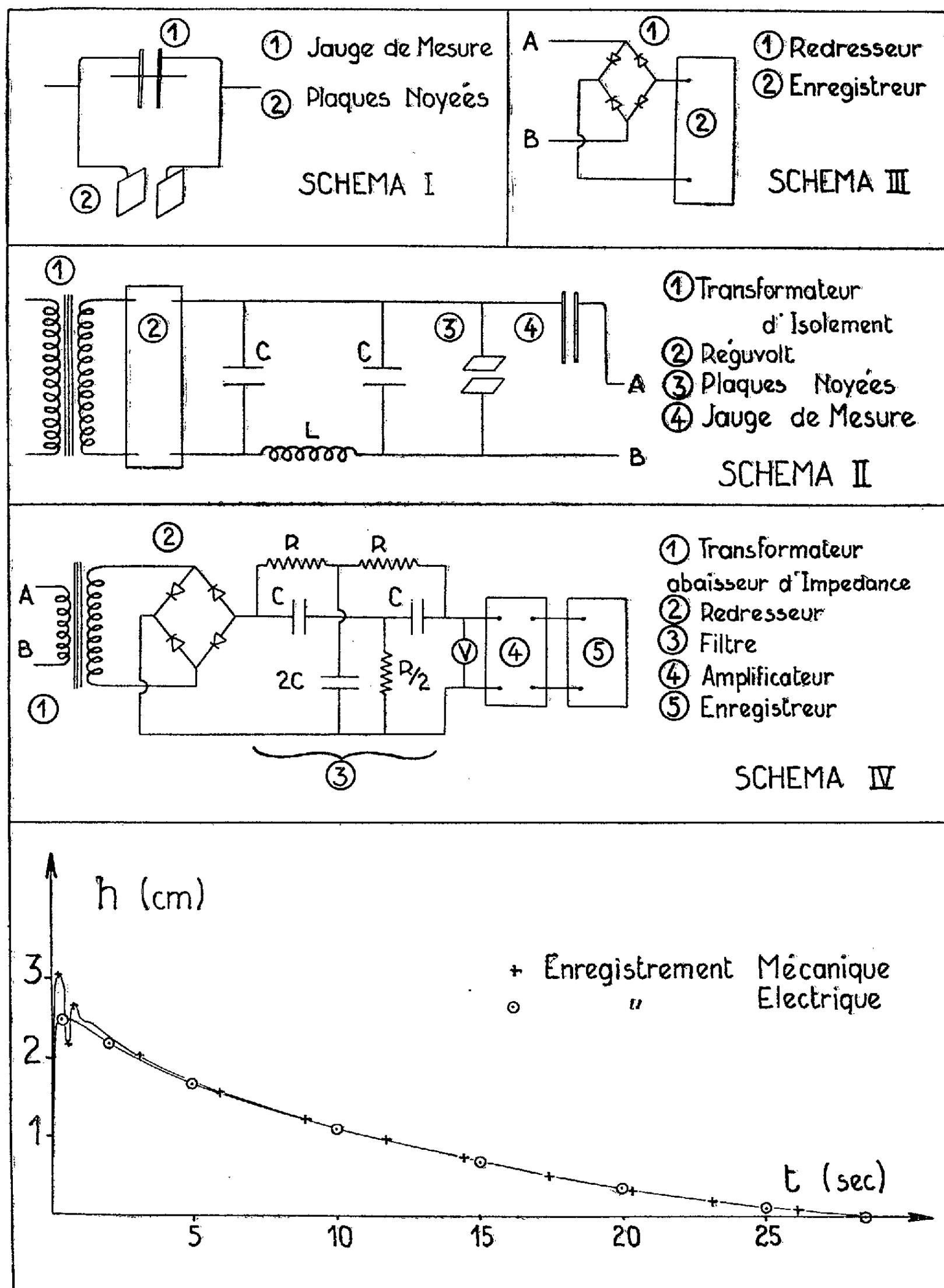
On obtiendra la linéarité entre  $i$  et  $h$  en maintenant  $I$  constant, ce qui est obtenu au moyen d'un dispositif dérivant d'un système Boucherot à courant constant. Ce système conduit à une condition de la forme

$$LC\omega^2 = 1$$

et dans ce cas le courant  $I$  a pour expression

$$I = \frac{V}{L\omega}$$

$L$ ,  $C$  et  $\omega$  représentant respectivement les valeurs de la self, de la capacité et de la fréquence.



Le montage réalisé est représenté sur le schéma II.

Entre A et B on place le système enregistreur (schéma III). Un transformateur abaisseur d'impédance peut être nécessaire entre A et B à cause d'un faible écartement des jauges ou de la présence d'un filtre dans le système enregistreur. En effet, s'il est nécessaire, pour des phénomènes rapides, d'utiliser un enregistreur dont la bande passante comprend la fréquence 100 Hz (fréquence fondamentale du courant redressé), on introduira un filtre arrêtant cette fréquence. Pour des phénomènes rapides on a intérêt à utiliser une fréquence plus élevée, 400 Hz par exemple, ce qui entraîne d'ailleurs une réalisation plus commode.

Pratiquement, nous avons réalisé le montage (schéma IV) qui utilise un filtre en double T.

Nous avons appliqué le dispositif ci-dessus, dans une cheminée d'équilibre déversante, à l'enregistrement des variations du plan d'eau pendant le déversement. Nous avons pu comparer les résultats à ceux obtenus avec un système enregistreur mécanique où le plan d'eau était suivi par un flotteur. Ce dispositif supprime l'oscillation secondaire due à l'inertie du flotteur et permet d'obtenir le débit déversant maximum avec une meilleure précision. Dans les deux procédés nous avons obtenu des temps de déversement à peu près égaux et l'appareil proposé nous a permis d'obtenir la précision voulue sur les débits déversants maxima.

La comparaison entre un enregistrement mécanique et un enregistrement électrique montre la parfaite concordance des résultats.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 56.

ASTROPHYSIQUE. — *Filtre polarisant lumineux pour l'observation de la couronne solaire, des aurores polaires et de la luminescence de la haute atmosphère.*  
Note (\*) de M. AUDOUIN DOLLFUS, présentée par M. André Danjon.

Ce nouveau filtre polarisant isole plusieurs des principales radiations émises par les aurores polaires, la haute atmosphère terrestre et la couronne solaire. Grâce à une surface d'entrée de  $36 \times 36$  mm, un nombre de polariseurs réduit à 5 et une ouverture du faisceau incident de  $12^\circ$ , il peut recueillir sur la surface du ciel un flux lumineux important.

*Radiations isolées.* — La lame biréfringente la plus mince, en quartz taillé avec les faces optiques parallèles à l'axe cristallographique, a pour épaisseur  $e = 3\,240\ \mu$ . Entre polariseurs elle isole une série de longueurs d'onde dont un certain nombre correspondent, après adaptation de la température T, aux radiations dont voici la liste :

Nombre d'ondes dans la lame.	$\lambda(30^\circ)$ .	Radiation intéressante.	T isolant la radiation (°C).	Nature de la radiation.
43,5.....	6 706	6 702	35,8	Couronne
44,5.....	6 566	6 563	34,7	{ Chromosphère Aurore
46,0.....	6 367	6 374	19,0	Couronne
46,5.....	6 303	6 300	35,4	{ Aurore Haute atmosphère
50,0.....	5 896	{ 5 890 5 896	39,5 30,5	Sodium D <sub>1</sub> D <sub>2</sub> Haute atmosphère
52,0.....	5 688	5 694	19,0	Couronne
53,0.....	5 590	5 577	50,5	{ Aurore Haute atmosphère

Le premier polariseur, extérieur au filtre, peut occuper deux orientations orthogonales, afin d'isoler le groupe des cannelures ayant un nombre entier d'ondes ou bien le groupe des cannelures intermédiaires.

*Sélectivité.* — La lame la plus épaisse donne 32 fois la biréfringence de la lame  $e$ , soit une sélectivité de 1,5 à 5 500 Å et de 2,8 à 6 500 Å. Elle est constituée par deux lames de spath de 2 715  $\mu$  avec axes cristallographiques croisés, séparées par une lame demi-onde afin d'accroître le champ d'égale biréfringence <sup>(1)</sup>. Elle est suivie d'une lame quart d'onde et d'un polariseur tournant amovible extérieur au filtre, dont la rotation permet d'accorder le spectre cannelé de la lame avec la bande désirée transmise par le reste du filtre <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>, <sup>(4)</sup>.

*Luminosité.* — Le nombre des polariseurs a été réduit à 5 en remplaçant les lames 2 et 4 d'une part, 8 et 16 d'autre part, par deux éléments composés constitués chacun par 3 lames entre 2 polariseurs <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>. La transmission du filtre pour le centre des cannelures isolées atteint 0,25 en lumière incidente polarisée.

*Champ.* — Chacune des lames contenues dans les éléments composés est constituée, comme la lame de spath, par deux blocs séparés par une demi-onde. Le filtre contient donc 13 lames de quartz, 2 lames de spath, 7 demi-ondes et 1 quart d'onde. L'ouverture du faisceau accepté sans altération de l'isolement atteint 12°. L'image projetée au milieu du filtre a pour surface 8,2 cm<sup>2</sup>.

*Correction spectrale.* — Le calcul des éléments composés <sup>(4)</sup> et le choix des lames demi-onde permettent d'obtenir un isolement correct simultanément pour l'ensemble des radiations contenues dans un intervalle spectral d'environ 1000 Å.

*Filtre complémentaire.* — Les bandes transmises sont distantes de 100 Å dans le vert et de 140 Å dans le rouge; chacune d'elles peut être isolée par



un filtre interférentiel. L'isolement est meilleur avec un filtre polarisant complémentaire réalisé comme il suit : une lame quart d'onde est suivie d'une lame de quartz d'épaisseur  $e/2$  avec son axe à  $45^\circ$  du précédent, d'un polaroïd transmettant la lumière à  $0^\circ$ , d'une lame de quartz d'épaisseur  $e/4$  avec axe à  $45^\circ$ , et d'une lame quart d'onde avec axe à  $90^\circ$ . Ce bloc peut tourner d'un angle  $\alpha$  par rapport au premier polaroïd du filtre et il est précédé par un polaroïd tournant simultanément, grâce à une liaison mécanique, d'un angle  $-\alpha$ . Un réglage initial accorde les spectres cannelés donnés par les deux lames. La rotation de l'ensemble fait défiler dans le spectre les cannelures obtenues, et permet d'accorder le préfiltre avec n'importe laquelle des radiations transmises par le filtre principal. Les cannelures sont alors séparées de plus de  $400 \text{ \AA}$ . La transmission de ce préfiltre est 0,58.

*Réalisation.* — Trois filtres du modèle précédent ont déjà été construits par la Société « Optique et Précision » de Levallois, pour les programmes de l'Année Géophysique Internationale. Deux sont corrigés entre le jaune et le rouge, le troisième entre le vert et le jaune.

*Applications.* — 1° La grande étendue géométrique du faisceau traversant le filtre permet de photographier les aurores polaires avec leurs radiations 6 563, 6 300, 5 577 et de les observer par pleine Lune et même à travers un crépuscule avancé. 6 563 et 6 300, isolés à la même température, peuvent être observés simultanément.

2° En faisant précéder le dernier polariseur d'un dispositif donnant un mouvement de rotation rapide au plan de polarisation, le filtre permet, selon le principe du spectrophotomètre polarisant de B. Lyot (<sup>5</sup>), de mesurer les radiations monochromatiques noyées dans une forte lumière. Le flux monochromatique est seul modulé, un photomètre photoélectrique alternatif à redresseur synchrone permet de mesurer son intensité.

Le filtre permet donc de mesurer l'éclat des radiations émises dans la haute atmosphère terrestre, même par pleine Lune, et de suivre dans le crépuscule leurs variations d'intensité lorsque les couches luminescentes sont éclairées jusqu'au lever du Soleil (<sup>6</sup>) et (<sup>7</sup>).

3° Le dispositif permet peut-être de déceler certaines des émissions de la haute atmosphère, ou de faibles aurores, même en plein jour.

La luminence du ciel diurne, environ 0,5 stilb, donne à travers le filtre un flux de  $10 \mu\text{lm}$ , dans lequel un photomètre intégrateur permet de déceler la modulation correspondant à une émission monochromatique voisine de  $10^{-5}$  stilb. Il faudra compenser très soigneusement les modulations auxiliaires produites par les raies d'absorption solaire et par les raies telluriques.

4° Précédé d'un coronographe, ce filtre permet de photographier direc-

tement, tout autour du Soleil, les jets émis par la couronne solaire avec les radiations 6 374 du Fe X, 6 702 du Ni XV et 5 694 du Ca XV.

Les potentiels d'ionisation croissants correspondent à des régions coronales de plus en plus excitées <sup>(8)</sup>. Les radiations 6 374 et 5 694, émises respectivement dans les régions les moins actives et les plus actives, s'observeront simultanément, pour le même réglage du filtre. Les jets émettant à 6 702 se montreront en même temps que les protubérances d'hydrogène.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(<sup>1</sup>) B. LYOT, *Ann. Aph.*, 7, 1944, p. 31.

(<sup>2</sup>) A. DOLLFUS, *Rev. Opt.*, 33, 1956, p. 539.

(<sup>3</sup>) J. EVANS, *J. Opt. Soc. Amer.*, 39, 1949, p. 229.

(<sup>4</sup>) A. DOLLFUS, *Rev. Opt.*, 33, 1956, p. 627.

(<sup>5</sup>) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 461.

(<sup>6</sup>) J. BLAMONT et A. KASTLER, *Ann. Géoph.*, 7, 1951, p. 73.

(<sup>7</sup>) R. DUNN et E. MANRING, *J. Opt. Soc. Amer.*, 46, 1956, p. 572.

(<sup>8</sup>) B. LYOT et A. DOLLFUS, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 854.

RADIOASTRONOMIE. — *Intensités relatives des quatre principales radiosources observées sur la longueur d'onde 22 cm; note sur la radiosource Sagittarius A.*  
Note (\*) de M. GART WESTERHOUT, transmise par M. Jan Oort.

En septembre 1956, le rayonnement continu émis par la Voie lactée sur 22 cm de longueur d'onde a été mesuré avec le nouveau radiotélescope de 25 m à Dwingeloo (Pays-Bas). Pendant cette étude, environ 55 radiosources ponctuelles et étendues ont été trouvées, dont la grande majorité se trouve tout près du plan galactique.

Une carte isophote de la Voie lactée entre  $l = 320^\circ$  et  $l = 55^\circ$  est en préparation.

Le lobe principal de l'antenne est à peu près gaussien et a une ouverture de  $0,57^\circ$  à demi-puissance; les lobes secondaires lui sont inférieurs de 20 dB. La précision de l'orientation du télescope est de 2 min. d'arc en ascension droite et en déclinaison.

Au cours des observations, on a déterminé avec beaucoup de soin les intensités relatives des quatre radiosources les plus brillantes. On indique dans le tableau, les intensités de ces sources mesurées en unités arbitraires, les températures équivalentes et les densités de flux correspondantes. Les intensités ont été mesurées par rapport au fond continu général, corrigées de la non-linéarité du détecteur et réduites au zénith. La conversion des unités employées en températures équivalentes et en densité de flux a été faite selon deux méthodes.

*a.* En comparant la densité de flux de *Cas A*, déterminée auparavant <sup>(1)</sup>, avec l'intensité mesurée. La directivité du faisceau, définie précédemment <sup>(2)</sup>, adoptée dans ce calcul était  $D' = 112\,000$ .

*b.* En mesurant le rayonnement de l'atmosphère et en le comparant avec le rayonnement correspondant à une absorption de 0,037 dB au zénith <sup>(3)</sup>.

TABLEAU.

	<i>Cas A.</i>	<i>Cyg A.</i>	<i>Tau A.</i>	<i>Vir A.</i>
Intensités en unités arbitraires.....	$723 \pm 2$	$442 \pm 2$	$261 \pm 2$	$59 \pm 1$
Intensités relatives.....	1,000	$0,611 \pm 0,004$	$0,361 \pm 0,004$	$0,082 \pm 0,002$
Température équivalente				
$T_b$ en °K.....	$470 \pm 15\%$	$287 \pm 15\%$	$170 \pm 15\%$	$38 \pm 15\%$
Densité de flux en				
$10^{-26}$ W/m <sup>2</sup> /Hz.....	$31 \pm 15\%$	$19 \pm 15\%$	$11 \pm 15\%$	$2,5 \pm 15\%$

Les facteurs de conversion résultant de ces deux déterminations indépendantes ne diffèrent que de 5 %. En raison des autres causes d'erreurs qui interviennent dans l'ensemble des mesures, il semble permis d'adopter une erreur probable de 15 % pour les températures et les densités de flux. Le facteur employé dans la conversion est

$$1 \text{ unité} = 0,65 \text{ °K} = 4,3 \cdot 10^{-26} \text{ W/m}^2/\text{Hz} (\pm 15 \%).$$

De nombreuses observations dans la région du centre galactique nous permettent de déduire les conclusions suivantes. La radiosource située dans la direction du centre est superposée à la crête galactique et a une intensité maxima de 295 unités  $\pm 3$  (*fig. 1*), par rapport au fond continu général à  $b = \pm 15^\circ$ .

Sa position est

$$\begin{aligned} \text{AD} &= 17^h 39^m 33^s \pm 8^s \quad (1900), \\ \delta &= -28^\circ 55',2 \pm 2' \end{aligned}$$

ou, en coordonnées galactiques :

$$\begin{aligned} l &= 327^\circ 71 \pm 0^\circ 03, \\ b &= -1^\circ 47 \pm 0^\circ 03. \end{aligned}$$

A titre d'essai, la crête galactique mesurée à  $2^\circ,5$  en longitude de chaque côté de la source (intensité maxima : 40 unités, largeur totale en latitude, à demi-intensité :  $2^\circ,6$ ) a été déduite de la source (*fig. 2a*). La source, ainsi réduite a une intensité de 255 unités, elle a une forme allongée, avec des dimensions en longitude et latitude galactique,  $\Delta l \times \Delta b = 0^\circ,83 \times 0^\circ,64$  à demi-intensité et  $2^\circ,60 \times 1^\circ,44$  au dixième d'intensité (*fig. 2b*).

Sa brillance intégrée excède celle d'une source ponctuelle de la même intensité maxima d'un facteur  $g = 3,2 \pm 0,5$ . On pourrait expliquer sa forme

en adoptant une source de diamètre  $0^{\circ},25$  à demi-intensité, comme celle observée par Haddock et McCullough sur 3 cm (<sup>4</sup>), superposée à une source

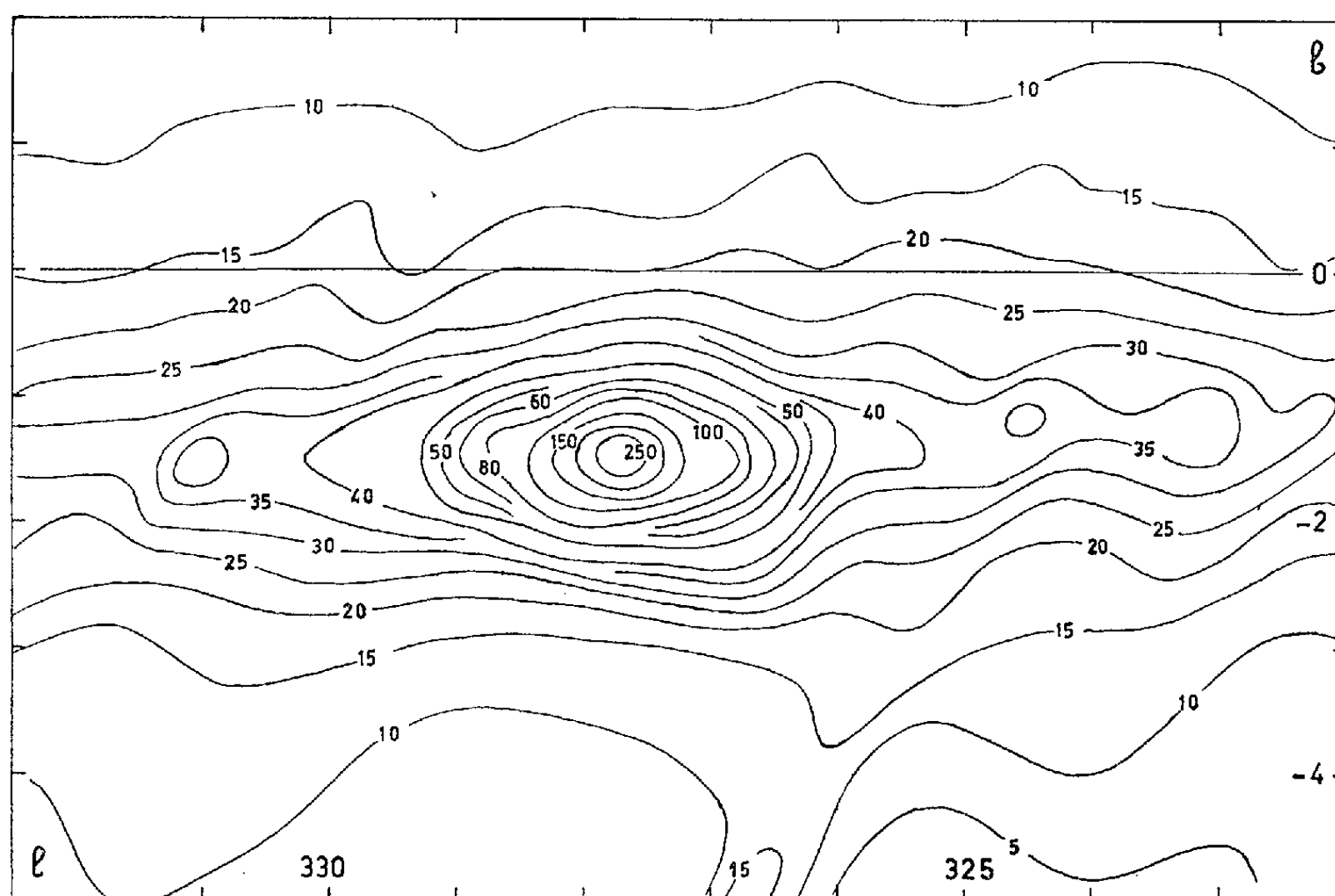


Fig. 1. — Carte isophote de la région du centre galactique, en coordonnées galactiques.  
Intensités en unités arbitraires.

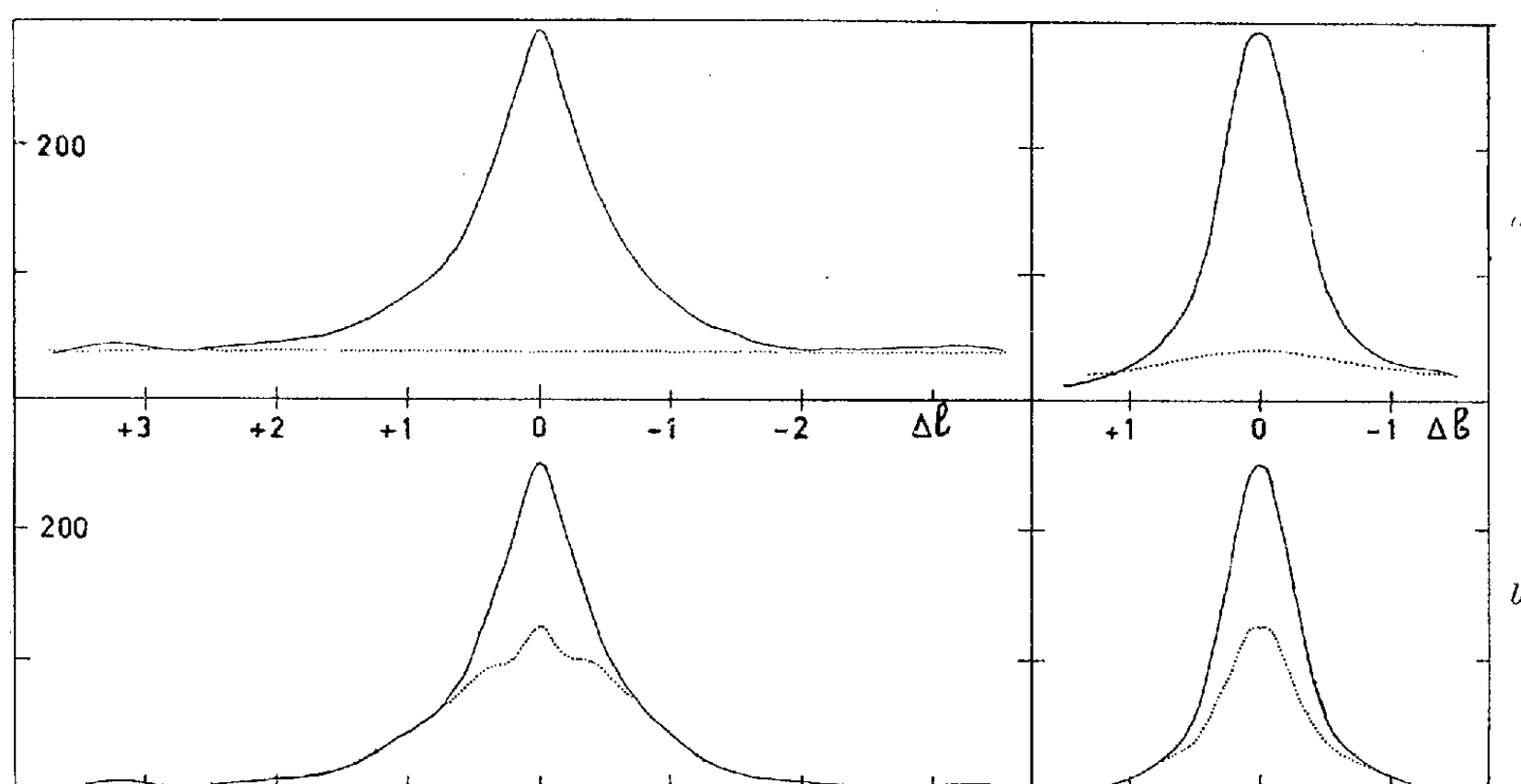


Fig. 2.

a. Section de la source *Sagittarius A* en longitude et latitude galactique.

..... Intensité de la crête galactique à  $\Delta l = \pm 2^{\circ},5$ ,

b. Section de la même source après déduction de la crête galactique.

..... Exemple de séparation en une source étendue et une source de diamètre  $0^{\circ},25$ .

étendue, située exactement dans la même direction. La figure 2b donne un schéma de cette structure.

Mais, en considérant la symétrie de l'ensemble, une simple source étendue avec un maximum aigu semble plus probable. Si elle occupe la position du centre galactique, ses dimensions (après une correction approchée qui tient compte de la largeur du lobe d'antenne) sont de  $40 \times 85$  pc à demi-intensité.

Adoptant le facteur de conversion donné ci-dessus, la température équivalente dans la direction de la source est  $192^\circ\text{K} \pm 15\%$  (\*). Déduisant  $26^\circ\text{K}$  pour la contribution de la crête galactique, la température maximum est  $166^\circ\text{K}$ , et la densité de flux intégrée correspondant à la source entière est

$$g \times I \text{ (unités)} \times 4,3 \cdot 10^{-26} \quad \text{soit} \quad S = 35 \cdot 10^{-26} \text{ W/m}^2/\text{Hz}.$$

(\*) Séance du 17 juin 1957.

(1) G. WESTERHOUT, *B. A. N.*, 13, n° 472, 1956, p. 105.

(2) CH. L. SEEGER, G. WESTERHOUT et H. C. VAN DE HULST, *B. A. N.*, 13, n° 472, 1956 (Appendice), p. 89.

(3) C. A. MULLER et G. WESTERHOUT, *B. A. N.*, 13, n° 473, 1957, p. 151.

(4) F. T. HADDOCK et T. P. McCULLOUGH, Jr., *A. J.*, 60, 1955, p. 161.

(5) Cette valeur diffère un peu de la valeur provisoire donnée par A. VAN WOERDEN, W. ROUGOOR et J. OORT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1691.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur une généralisation de l'équation de Dirac pour les fermions lourds en interactions avec des champs mésiques*. Note (\*) de M. PARVIZ MERAT, présentée par M. Louis de Broglie.

A partir de l'isomorphisme du groupe isotopique au groupe de Lorentz on introduit des champs mésiques irréductibles par rapport aux transformations isotopiques. L'interaction du champ mésique isovectoriel avec la particule associée à une généralisation de l'équation de Dirac pour les fermions lourds est étudiée. La théorie prévoit des propriétés mésiques nouvelles pour ces fermions.

1. Le groupe des transformations isotopiques introduit dans une Note précédente (1) est isomorphe au groupe des transformations propre de Lorentz. Il suit que ces deux groupes ont les mêmes représentations irréductibles et qu'un être géométrique qui se transforme d'une manière irréductible par rapport au groupe des transformations isotopiques est caractérisé par deux nombres entiers ou demi-entiers que nous désignerons par  $\lambda$  et  $\mu$ , et que nous appellerons les nombres quantiques isotopiques.  $(\lambda + \mu)$  correspond au spin isotopique. Ces nombres caractérisent aussi la représentation irréductible correspondante du groupe isotopique. Nous désignerons par  $\varphi(l, m; \lambda, \mu)$  les êtres géométriques irréductibles correspondants.  $l$  et  $m$  sont les nombres quantiques correspondant aux transformations de Lorentz.  $\varphi(l, m; \lambda, \mu)$  a  $[(2l+1)(2m+1) + (2\lambda+1)(2\mu+1)]$  composantes. On vérifie facilement

que pour  $(l+m)=1/2$  et  $\lambda+\mu=1/2$  on retrouve l'être géométrique  $\psi$  introduit dans une Note précédente <sup>(1)</sup>. Pour caractériser les propriétés de  $\varphi(l, m; \lambda, \mu)$  par rapport à l'espace isotopique nous emploierons le préfixe iso. Par exemple nous appellerons  $\psi$  un spineur-isospineur.

Pour  $(l+m)=0$  et  $\lambda+\mu=1/2$  nous avons un champ qui correspond à ce qu'on appelle le méson K dans les théories isotopiques empiriques. Pour  $l+m=0$  et  $\lambda+\mu=1$ , nous avons un champ isovectoriel qui s'identifie avec le champ mésique  $\pi$ .

2. Par comparaison avec la théorie de Dirac où l'on introduit le champ électromagnétique,  $A_\mu$  par  $P_\mu \rightarrow [P_\mu - (e/c) A_\mu]$ , nous introduisons un champ mésique isovectoriel réel  $\Phi_\alpha$  par  $P_\alpha \rightarrow [P_\alpha - (f/c) \Phi_\alpha]$ ,  $f$  est une constante de couplage. Alors l'équation (1) de notre Note précédente <sup>(1)</sup> s'écrit

$$(1) \quad \left[ \Gamma_i P_i + \Gamma_x \left( P_x - \frac{f}{c} \Phi_x \right) - i P_0 \right] \Psi = 0.$$

Prenons, suivant Dirac <sup>(2)</sup>, l'hamiltonien  $H = c P_4$  de l'équation du mouvement d'Heisenberg.

$$(2) \quad H = f \Phi_{v1} - c \Gamma_4 \Gamma_i P_i - c \Gamma_4 \Gamma_a \left( P_a - \frac{f}{c} \Phi_a \right) - c P_0 \Gamma_4.$$

Cette équation nous donne

$$(3) \quad \left( \frac{H}{c} - \frac{f}{c} \Phi_{v1} \right)^2 = - P_i P_i + \frac{f}{c} \Gamma_i \Gamma_a P_i \Phi_a + \frac{f}{c} \Gamma_a \Gamma_b (P_a \Phi_b - P_b \Phi_a) + P_0^2 + \left( P_a - \frac{f}{c} \Phi_a \right) \left( P_a - \frac{f}{c} \Phi_a \right).$$

Pour une particule non relativiste, ayant  $H \ll P$ , (3) devient

$$(4) \quad \begin{aligned} \frac{H}{c} - \frac{f}{c} \Phi_{v1} = & - \frac{P_i P_i}{c P} - \frac{i f}{c P} \Gamma_i \Gamma_a \partial_i \Phi_a + \frac{c f}{c P} \Gamma_a \Gamma_b (\partial_a \Phi_b - \partial_b \Phi_a) \\ & - \frac{i f}{c P} \partial_a \Phi_a - \frac{2 f}{c P} \Phi_a P_a - \frac{f^2}{c^2 P} \Phi_a \Phi_a. \end{aligned}$$

Dans le cadre de notre théorie (4) correspond à l'équation de Schrödinger pour un fermion lourd en interaction avec un champ mésique isovectoriel. Le deuxième terme du second membre de (4) correspond au couplage pseudovectoriel introduit empiriquement dans l'étude des phénomènes de diffusion des mésons  $\pi$  par les nucléons.  $i \Gamma_a \Gamma_b$  étant le spin isotopique dans la théorie, le troisième terme correspond à un moment mésique dans l'espace isotopique semblable au moment magnétique de l'électron dans la théorie de Dirac. Ce terme étant réel est un observable de la théorie. Donc la théorie prévoit une interaction dipolaire mésique dans les réactions où il y a changement d'état isotopique d'un fermion lourd et d'un méson au cours d'une interaction. Le quatrième terme étant imaginaire n'est pas observable. Le cinquième terme est observable quand il y a un changement d'état isotopique au sein du

système fermion lourd-méson. Le sixième terme étant d'ordre  $f^2$  son observation dépend de l'ordre de grandeur de  $\Phi_x$ .

Le deuxième terme du premier membre de l'équation (4) correspond au champ d'un méson  $\bar{\pi}$  neutre qui d'après la théorie doit exister à côté des mésons  $\pi^+ \pi^-$  et  $\pi^0$  déjà observés expérimentalement.

(\*) Séance du 17 juin 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 244 1957, p. 3131.

(<sup>2</sup>) Voir P. M. DIRAC, *Quantum Mechanics*, 3<sup>e</sup> éd., Oxford, p. 264.

THERMODYNAMIQUE. — *Étude des transformations de cristaux mixtes d'iodomercurate cuivreux et d'iodomercurate d'argent*. Note (\*) de MM. JEAN JAFFRAY et ROLAND JOUANISSON, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les cristaux mixtes d'iodomercurate cuivreux et d'iodomercurate d'argent montrent une transformation dont la nature (premier ordre ou second ordre) dépend de la composition. Les propriétés de ces cristaux n'obéissent pas du tout à la loi des mélanges, ce qui est un argument en faveur d'une différence notable de structure entre les deux sels purs.

On connaît en détail les transformations polymorphiques présentées par les cristaux des deux sels complexes : iodomercurate d'argent  $\text{HgI}_2 \cdot \text{Ag}_2$  et iodomercurate cuivreux  $\text{HgI}_2 \cdot \text{Cu}_2$ , respectivement à 50 et 72° C (<sup>1</sup>). L'examen des propriétés des cristaux mixtes de ces deux sels a été abordé récemment par Suchow (<sup>2</sup>). Nous avons repris cette étude en partant de cristaux préparés, non par coprécipitation en milieu liquide comme Suchow, mais par mélange intime des produits pulvérulents purs, puis action prolongée d'une température de 100°; on obtient ainsi des produits à propriétés bien reproductibles.

Les résultats obtenus par analyse thermique, dilatométrie et mesures de conductibilité électrique sont notablement différents de ceux de Suchow et peuvent être résumés ainsi :

Quand on opère par échauffement, les cristaux mixtes ne montrent qu'une seule transformation, au-dessus de la température ordinaire et jusqu'à 100°. La température de cette transformation varie notablement avec la composition :

a. pour un titre molaire en iodomercurate cuivreux compris entre 0 et 0,28, la température de transformation décroît régulièrement de 50 à 36° C;

b. pour des titres molaires compris entre 0,28 et 0,50, la température de transformation reste très voisine de 36° (à 1 degré près);

c. pour des titres compris entre 0,50 et 0,68, la température croît rapidement de 36 à 57°;

d. entre 0,68 et 1, la température croît régulièrement de 57 à 72° C.

L'analyse thermique permet de constater qu'aux deux extrémités du diagramme les effets thermiques sont importants, comportant une chaleur latente comme pour les deux sels purs, mais, quand on atteint les régions centrales, cet effet thermique s'atténue comme si la chaleur latente disparaissait et comme s'il restait uniquement une anomalie de chaleur spécifique.

Ce passage progressif d'une transformation polymorphique du premier ordre à une transition de second ordre est encore suggéré par la dilatométrie. Il y a effectivement discontinuité isotherme du volume dans les deux régions extrêmes du diagramme avec une valeur maximum pour les sels purs, mais, au centre, le volume des cristaux est une fonction continue de la température; il y a bien une région de croissance du volume anormalement rapide, mais qui s'étend sur plusieurs degrés. On a vérifié que, dans ce cas, l'absence d'une observation de discontinuité isotherme n'était pas due à une trop grande vitesse de chauffage en faisant des expériences avec des vitesses inférieures à 3 degrés à l'heure. Les mesures de conductibilité électrique sont en accord avec ces résultats.

En définitive, suivant leur composition, les cristaux mixtes étudiés sont le siège d'une transformation de premier ordre ou du second ordre et on peut passer d'une façon continue d'un type de transformation à l'autre en faisant varier la composition.

Comme pour les sels purs, les observations par températures décroissantes mettent en évidence des phénomènes d'hystérèse thermique et les transformations inverses n'ont jamais la netteté des transformations directes. Mais les phénomènes décrits précédemment sont parfaitement reproductibles lors de chauffages successifs.

On a cru d'abord qu'à la température ordinaire les deux iodomercurates purs avaient la même structure avec des paramètres cristallographiques très voisins; on pouvait donc s'attendre à observer des cristaux mixtes de propriétés intermédiaires entre celles de leurs constituants. Mais, Hahn, Frank et Klingler <sup>(3)</sup> sont d'un avis contraire et proposent des structures où la disposition des ions métalliques autour des ions I est tout à fait différente dans les deux sels purs. Or, on vient de voir que les cristaux mixtes ont des propriétés très différentes de celles qu'on pourrait calculer approximativement par la règle des mélanges. C'est un argument en faveur d'une nette différence de structure entre les deux iodomercurates.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

<sup>(1)</sup> KETELAAR, *Z. Kryst.*, 80, 1931, p. 190 et 87, 1934, p. 436; *Z. Phys. Chem.*, 26 B, 1935, p. 327 et 30 B, p. 53; JAFFRAY, *J. Rech. C. N. R. S.* (sous presse).

<sup>(2)</sup> *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1518.

<sup>(3)</sup> *Z. anorg. Chem.*, 219, 1955, p. 271.



SEMI-CONDUCTEURS. — *Sur le courant de porteurs minoritaires à travers les contacts redresseurs métal-germanium*, Note (\*) de MM. **GUY MESNARD** et **ALEXANDRE DOLCE**, transmise par M. Louis Néel.

On évalue le courant de porteurs minoritaires en fonction de la tension appliquée, en introduisant des durées de vie et des vitesses de recombinaison superficielle variables, calculées à partir de l'hypothèse des centres de recombinaison.

On admet généralement, pour la densité du courant de porteurs minoritaires au contact métal-germanium (problème à une dimension, germanium de type  $n$ , niveaux de quasi-Fermi supposés constants dans la zone de charge d'espace), l'expression

$$(1) \quad I_{pi} = qp_0 \sqrt{\frac{D_p}{\tau}} (e^V - 1),$$

avec  $V = (q/kT)v$ ,  $v$  étant la tension appliquée, positive dans le sens direct (les autres notations sont usuelles);  $\tau$  est la durée de vie des porteurs minoritaires à l'intérieur du semi-conducteur. Il faut, en réalité, tenir compte aussi du courant prenant naissance dans la barrière de surface, qui s'écrit

$$(2) \quad I_{pb} = qp_0 v_s (e^V - 1),$$

$v_s$  étant la vitesse de recombinaison superficielle, et le courant au contact est

$$I_p = I_{pi} + I_{pb}.$$

D'autre part, les quantités  $\tau$  et  $v_s$  sont considérées en général comme des constantes; nous allons montrer qu'elles dépendent de  $v$ , ce qui conduit à des formes nouvelles des caractéristiques  $I_p(v)$ .

Il est très vraisemblable que la génération et la recombinaison des paires électron-trou ont lieu par l'intermédiaire de pièges situés dans la bande interdite. Excluant toute autre catégorie de pièges, nous déterminerons  $\tau$  et  $v_s$  en utilisant l'expression obtenue par W. Shockley et W.-T. Read <sup>(1)</sup> pour la vitesse de recombinaison  $U$  (ou de génération  $G$ ) en présence d'un seul type de pièges (densité pas trop élevée et semi-conducteur non dégénéré):

$$(3) \quad U = -G = \frac{C_n C_p (pn - n_i^2)}{C_n(n + n_1) + C_p(p + p_1)};$$

$n_1$  et  $p_1$  sont les concentrations que l'on obtiendrait pour les électrons et les trous si le niveau de quasi-Fermi était celui des pièges;  $C_n$  et  $C_p$  sont des probabilités de capture par unité de temps pour les électrons et les trous.

Plaçons-nous d'abord en dehors de la zone de charge d'espace. Soit  $p = p_0 + \Delta p$ ,  $n = n_0 + \Delta p$ ,  $p_0$  et  $n_0$  étant les concentrations d'équilibre

( $p_0$  est très inférieur à  $n_0$  et l'on a  $p_0 n_0 = n_i^2$ ). On obtient

$$(4) \quad \tau = \frac{\Delta p}{U} \neq \frac{C_n(n_0 + n_1) + C_p p_1 + (C_n + C_p)\Delta p}{C_n C_p (n_0 + \Delta p)}.$$

L'écart  $\Delta p$  par rapport à l'équilibre est produit par l'application de la tension  $v$ ; à la limite de la zone de charge d'espace on peut prendre  $\Delta p = p_0(e^V - 1)$ .  $\Delta p$  varie donc avec  $V$  et aussi avec la distance  $x$  au contact. Il en résulte des variations de  $\tau$  que nous allons préciser. Si le niveau des pièges est situé loin des bandes de conductibilité et de valence, on peut prendre

$$\tau = \frac{C_n n_0 + (C_n + C_p)\Delta p}{C_n C_p (n_0 + \Delta p)}.$$

et, quand  $\Delta p$  croît (de  $-p_0$  à  $+\infty$ ),  $\tau$  croît sensiblement de  $1/C_p$  à  $(1/C_p) + (1/C_n)$ . La formule (1), avec  $\tau = 1/C_p$ , n'est justifiée que tant que  $V$  ne devient pas trop positif. Si, au contraire, le niveau des pièges est très près de la bande de valence, par exemple, et si l'échantillon est assez pur ( $p_1 \gg n_0$ ), on aura pratiquement

$$\tau = \frac{C_p p_1 + (C_n + C_p)\Delta p}{C_n C_p (n_0 + \Delta p)}.$$

Tant que  $V$  n'est pas trop positif, on peut prendre  $\tau = p_1/C_n n_0$ , et une formule du type (1) est valable. Mais si  $V$  augmente, on atteint des valeurs de  $\Delta p$  telles que  $n_0 \ll \Delta p \ll p_1$ , qui donnent

$$\tau \neq \frac{C_p p_1}{C_n C_p \Delta p} = \frac{p_1}{C_n \Delta p}.$$

Pour avoir une idée de l'allure de la caractéristique dans cette région, remplaçons  $\tau$  dans la formule (1) par cette expression, avec  $\Delta p = p_0 e^V$  (on a  $e^V \gg 1$ ); on voit que  $I_{pi}$  varie comme  $e^{(3/2)V}$ . Pour  $\Delta p$  plus grand,  $\tau$  tend vers la valeur  $(1/C_n) + (1/C_p)$ .

Considérons maintenant la zone de charge d'espace, qui s'étend de  $x=0$  à  $x=d$ . La formule (3), avec  $pn = p_0 n_0 e^V$ , y donne

$$(5) \quad U = -G = \frac{C_n C_p p_0 n_0 (e^V - 1)}{C_n (n + n_1) + C_p (p + p_1)}$$

et l'on a

$$(6) \quad I_{ph} = q \int_0^d U dx = q C_n C_p n_0 p_0 (e^V - 1) \int_0^d \frac{dx}{C_n (n + n_1) + C_p (p + p_1)}.$$

On peut déterminer une valeur  $V_0$  de  $V$  telle que, pour  $V > V_0$ , on ait sensiblement

$$(7) \quad v_s = C_n C_p n_0 \int_0^d \frac{dx}{C_n n + C_p p}.$$

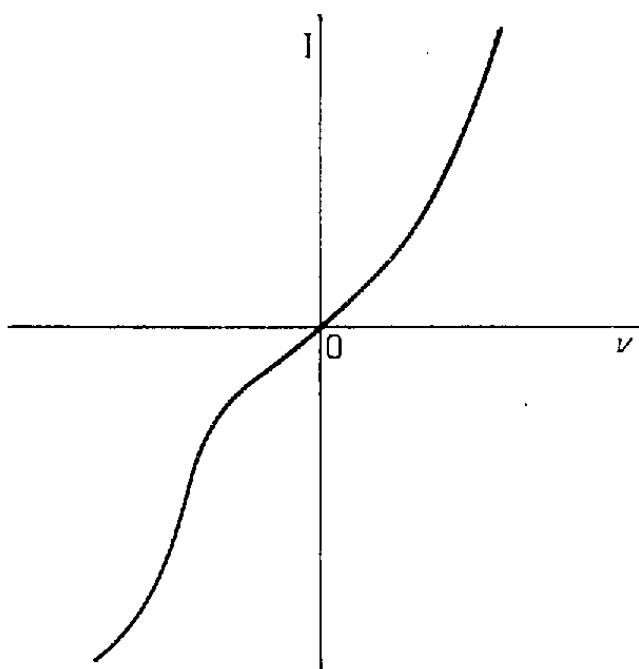
En prenant  $C_n = C_p = C$  et  $\mu_n = \mu_p = \mu$ , on a

$$v_s = C n_0 \int_0^d \frac{dx}{n + p} = C n_0 q \mu R,$$

$R$  étant la résistance par unité de surface de la zone de charge d'espace; c'est une fonction de  $V$ , qui diminue rapidement quand  $V$  augmente. Pour  $V < V_0$ , on peut au contraire adopter en gros

$$(8) \quad v_s = C_n C_p n_0 \int_0^d \frac{dx}{C_n n_1 + C_p p_1} = \frac{C_n C_p n_0}{C_n n_1 + C_p p_1} d = C n_0 q \mu R_1,$$

en introduisant la quantité  $R_1$  qui a les dimensions d'une résistance par unité de surface.  $R_1$  varie comme  $d$ , c'est-à-dire, si l'on assimile la barrière de potentiel à une barrière parabolique du type Schottky de hauteur  $(kT/q)Y'$ , comme  $\sqrt{Y'}$ , ou comme  $\sqrt{Y'_0 - V}$  en introduisant la quantité  $Y'_0$  qui peut être assez indépendante de  $V$ .



$V_0$  et  $V'_0$  ainsi que  $R$  et  $R_1$  (et leurs variations avec  $V$ ) dépendent de la pureté du semi-conducteur, de sa qualité cristalline, de son état de surface, de la hauteur de la barrière spontanée, des niveaux des pièges, etc. On peut donc obtenir des caractéristiques de formes très diverses, ne vérifiant pas la loi simple en  $e^V - 1$ .

En particulier des caractéristiques  $I(v)$  se saturant mal aux tensions inverses et présentant deux points d'inflexion au voisinage de l'origine (*fig.*) sont explicables par un terme  $I_{ps}$  important dans  $I_p$ , avec  $R_1$  très supérieur à  $R$ . Nous avons obtenu de telles caractéristiques pour des contacts germanium-métal et germanium-électrolyte; pour ce dernier type de contact, W. H. Brattain et C. G. B. Garrett <sup>(2)</sup> ont aussi obtenu cette forme. Citons par ailleurs le travail de M. H. Pell <sup>(3)</sup> sur les jonctions  $p - n$ .

(\*) Séance du 17 juin 1957.

(1) *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 835.

(2) *Bell. Syst. Techn. J.*, 34, 1955, p. 129.

(3) *J. Appl. Phys.*, 26, 1955, p. 658.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Solutions générales des équations d'un électromagnétisme classique non conservatif*. Note (\*) de M. **PIERRE GAUTIER**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Extension des solutions générales de l'électromagnétisme au cas où il existe à l'intérieur du volume où l'on calcule les champs, à la fois des charges électriques et magnétiques pouvant non seulement se déplacer mais encore être créées ou disparaître. Les formules démontrées contiennent, comme cas particulier, les solutions générales des équations de Maxwell données par MM. Louis de Broglie et E. Durand <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>.

1. M. E. Durand <sup>(1)</sup> a montré que, lorsqu'il existe à l'intérieur d'un certain volume  $v$  des charges électriques et magnétiques qui peuvent non seulement se déplacer, mais encore être créées ou disparaître, les équations de Maxwell doivent être généralisées sous la forme

$$(1) \quad \begin{cases} \text{rot } \vec{K} - \varepsilon_0 \mu_0 \partial_t \vec{L} - \text{grad } \Omega = \mu_0 \vec{J}, \\ \text{div } \vec{L} + \partial_t \Omega = \varepsilon_0^{-1} \rho. \end{cases}$$

$$(2) \quad \begin{cases} \text{rot } \vec{L} + \partial_t \vec{K} + \varepsilon_0^{-1} \text{grad } \Omega_* = -\vec{J}_*, \\ \text{div } \vec{K} + \mu_0 \partial_t \Omega_* = \rho_*. \end{cases}$$

Dans ces formules

$$(3) \quad \vec{K} = \vec{B} + \mu_0 \vec{E}_*, \quad \vec{L} = \vec{E} + \varepsilon_0^{-1} \vec{B}.$$

$\vec{B}$  est l'induction magnétique des courants électriques  $\vec{J}$ , tandis que  $\vec{B}_*$  est l'induction électrique des courants magnétiques  $\vec{J}_*$ .  $\vec{E}$  est le champ électrique des charges  $\rho$ , tandis que  $\vec{E}_*$  est le champ magnétique des masses magnétiques  $\rho_*$ .  $\Omega$  et  $\Omega_*$  sont les champs invariants de création ou d'annihilation liés aux débits des sources d'électricité et de magnétisme.

Nous allons démontrer les formules permettant de calculer  $\vec{K}$ ,  $\vec{L}$ ,  $\Omega$  et  $\Omega_*$  en tout point  $P(x'' \rightarrow x, y, z)$  de  $v$  à l'instant  $t$ , lorsqu'on connaît à l'instant retardé  $\tau = t - r/c$ ,  $\vec{J}$ ,  $\rho$ ,  $\vec{J}_*$  et  $\rho_*$  en tout point  $M(x'_u)$  de  $v$  et ainsi que  $\vec{K}$ ,  $\vec{L}$ ,  $\Omega$  et  $\Omega_*$  en tout point  $M(x'_u)$  de la surface  $S$  limitant  $v$ . ( $c = 1/\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$ ,  $r$  distance  $MP$ ). Pour cela, nous suivrons une méthode analogue à celle qui conduit au principe de Huygens en théorie de l'électron de Dirac <sup>(2)</sup>.

2. Définissons quatre fonctions complexes  $\psi_k(x'', t) \rightarrow \psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_0$ , par les relations

$$(4) \quad (\psi_1, \psi_2, \psi_3) \rightarrow \vec{\psi} = \vec{K} + \frac{i}{c} \vec{L}, \quad \psi_0 = \Omega - \frac{i}{c} \frac{\Omega_*}{\varepsilon_0}.$$

Si on désigne par  $[\psi_k]_\tau$  l'une quelconque de ces fonctions pour les coordonnées

$x'_u$  et le temps  $\tau$ , on a l'identité <sup>(3)</sup>

$$(5) \quad \psi_k(x_u, t) = -\frac{1}{4\pi} \square \int_{\nu} [\psi_k]_{\tau} \frac{dv'}{r}, \quad (dv' = dx'_1 dx'_2 dx'_3).$$

Décomposons l'opérateur dalembertien  $\square$  du second ordre en un produit de deux opérateurs du 1<sup>er</sup> ordre au moyen des quatre matrices  $\alpha$ , suivantes <sup>(4)</sup> :

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = \begin{vmatrix} . & . & . & -1 \\ . & . & -1 & . \\ . & 1 & . & . \\ 1 & . & . & . \end{vmatrix}, \quad \alpha_2 = \begin{vmatrix} . & . & 1 & . \\ . & . & . & -1 \\ -1 & . & . & . \\ . & 1 & . & . \end{vmatrix}, \\ \alpha_3 = \begin{vmatrix} . & -1 & . & . \\ 1 & . & . & . \\ . & . & . & -1 \\ . & . & 1 & . \end{vmatrix}, \quad \alpha_0 = \begin{vmatrix} 1 & . & . & . \\ . & 1 & . & . \\ . & . & 1 & . \\ . & . & . & 1 \end{vmatrix}, \end{array} \right.$$

$$(7) \quad \square = \partial_{\nu} \partial^{\nu} = (\alpha_{\mu} \partial^{\mu}) (\alpha_{\nu}^{\dagger} \partial^{\nu}).$$

Posons

$$f_k = \mu_0 J_k - ic^{-1} J_k^*, \quad \text{avec} \quad J_0 = ic\rho, \quad J_0^* = ic\rho^*,$$

soit

$$(8) \quad (f_1, f_2, f_3) \rightarrow \vec{f} = \mu_0 \vec{J} - \frac{i}{c} \vec{J}^*, \quad f_0 = \rho_* + i\mu_0 c\rho.$$

Les équations (1) et (2) peuvent se mettre sous la forme condensée

$$(9) \quad \alpha_{\nu}^{\dagger} \partial^{\nu} \psi_k = -f_k,$$

où les fonctions  $\psi$  et  $f$  sont rangées dans une matrice à une colonne.

Si nous définissons alors les « potentiels retardés » par les quatre fonctions complexes

$$(10) \quad \Phi_k = -\frac{1}{4\pi} (\alpha_{\nu}^{\dagger} \partial^{\nu}) \int_{\nu} [\psi_k]_{\tau} \frac{dv'}{r},$$

l'identité (5) peut s'écrire, en vertu de (7)

$$(11) \quad \psi_k = \alpha_{\mu} \partial^{\mu} \Phi_k.$$

3° Pour avoir la solution du problème cherché, transformons l'expression (10) en dérivant sous le signe somme, et en tenant compte de la relation entre les dérivations  $\partial_u$  par rapport aux  $x_u$  et  $\partial'_u$  par rapport aux  $x'_u$

$$(12) \quad \partial_u \left\{ \frac{[\psi_k]_{\tau}}{r} \right\} = \frac{1}{r} [\partial'_u \psi_k]_{\tau} - \partial'_u \left\{ \frac{[\psi_k]_{\tau}}{r} \right\},$$

$$(13) \quad \Phi_k = -\frac{1}{4\pi} \left[ \int_{\nu} \frac{1}{r} [\alpha_{\nu}^{\dagger} \partial^{\nu} \psi_k]_{\tau} dv' - \int_{\nu} (\alpha_u^{\dagger} \partial'^u) \left\{ \frac{[\psi_k]_{\tau}}{r} \right\} dv' \right].$$

Mais les  $\psi_k$  satisfont à (9) en tout point, et l'on peut transformer la dernière intégrale en intégrale de surface. Désignons par  $n^u$  les composantes du vecteur

unitaire  $\vec{n}$  de la normale extérieure à S

$$(14) \quad \Phi_k = \frac{1}{4\pi} \int_v [f_k]_\tau \frac{dv'}{r} + \frac{1}{4\pi} \int_s [\alpha_n^+ n^u \psi_k]_\tau \frac{dS'}{r}.$$

Les formules (11) et (14) résolvent le problème. Posons

$$(16) \quad (\Phi_1, \Phi_2, \Phi_0) \rightarrow \vec{\Phi} = \vec{A} - \frac{i}{c} \frac{\vec{A}_*}{\varepsilon_0}, \quad \Phi_0 = \mu_0 V_* + \frac{i}{c} V.$$

Compte tenu de (4), (8) et (15), on obtient en développant les formules (11) et (14) et en égalant séparément les parties réelles et imaginaires

$$(16) \quad \begin{cases} \vec{K} = \text{rot } \vec{A} - \mu_0 [\text{grad } V_* + \partial_t \vec{A}_*], \\ \vec{L} = -[\text{grad } V + \partial_t \vec{A}] - \varepsilon_0^{-1} \text{rot } \vec{A}_*, \end{cases}$$

$$(17) \quad \begin{cases} \Omega = \text{div } \vec{A} + \varepsilon_0 \mu_0 \partial_t V, \\ \Omega_* = \text{div } \vec{A}_* + \varepsilon_0 \mu_0 \partial_t V_*, \end{cases}$$

les fonctions  $\vec{A}$ ,  $V$ ,  $\vec{A}_*$  et  $V_*$  étant données par

$$(18) \quad \begin{cases} \vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_v [\vec{J}]_\tau \frac{dv'}{r} - \frac{1}{4\pi} \int_s [\vec{n} \times \vec{K}]_\tau \frac{dS'}{r} + \frac{1}{4\pi} \int_s (\vec{n} \Omega)_\tau \frac{dS'}{r}, \\ V = \frac{1}{4\pi\mu_0} \int_v [\rho]_\tau \frac{dv'}{r} - \frac{1}{4\pi} \int_s (\vec{n} \cdot \vec{L})_\tau \frac{dS'}{r}, \\ \vec{A}_* = \frac{\varepsilon_0}{4\pi} \int_v [\vec{J}_*]_\tau \frac{dv'}{r} + \frac{\varepsilon_0}{4\pi} \int_s [\vec{n} \times \vec{L}]_\tau \frac{dS'}{r} + \frac{1}{4\pi} \int_s (\vec{n} \Omega_*)_\tau \frac{dS'}{r}, \\ V_* = \frac{1}{4\pi\mu_0} \int_v [\rho_*]_\tau \frac{dv'}{r} - \frac{1}{4\pi\mu_0} \int_s (\vec{n} \cdot \vec{K})_\tau \frac{dS'}{r}. \end{cases}$$

S'il n'y a pas de masses magnétiques ( $\rho_* = \vec{J}_* = 0$ ) et que la loi de conservation de l'électricité soit satisfaite,  $\vec{E}_*$ ,  $\vec{B}_*$ ,  $\Omega$ ,  $\Omega_*$  sont identiquement nuls : on retrouve, comme cas particulier, les solutions générales des équations de Maxwell données par MM. Louis de Broglie <sup>(5)</sup> et E. Durand <sup>(6)</sup>.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1862.

(2) E. DURAND, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1337.

(3) E. DURAND, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 82, 1954, fasc. IV, p. 373, formules (76) et (77).

(4) Ce choix n'est pas obligatoire, il suffit d'avoir  $\alpha_\mu \alpha_\nu + \alpha_\nu \alpha_\mu^\dagger = 2\alpha_0 \delta_{\mu\nu}$ ,  $\alpha_\nu^\dagger$  désignant l'adjointe de  $\alpha_\nu$  et  $\delta_{\mu\nu}$  le symbole de Kronecker,

$(\mu, \nu, \rho, \dots \rightarrow 1, 2, 3, 0), \quad (u, v, w, \dots \rightarrow 1, 2, 3).$

On fait usage de la règle de sommation sur les indices muets, avec

$$\partial_u \equiv \frac{\partial}{\partial x^u}, \quad \partial_0 \equiv (ic)^{-1} \frac{\partial}{\partial t} = -ic^{-1} \partial_t.$$

(5) *Propagations guidées des ondes électromagnétiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1941, p. 95 à 103.

(6) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1407.

THERMOÉLECTRICITÉ. — *Thermocouples de juxtaposition, en dépôts minces.*

Note (\*) de M. **ANDRÉ ARON**, transmise par M. Louis Néel.

Nous désignons ainsi les thermocouples dont l'un des éléments est un corps conducteur (aluminium ou argent) déposé sur verre pyrex par vaporisation dans le vide, l'autre élément étant constitué de deux dépôts conducteurs ou semi-conducteurs superposés obtenus par le même procédé. La soudure chaude est réalisée par recouvrement des trois dépôts sur une étroite zone de contact, la soudure froide par pression de cuivre massif sur les deux éléments du couple.

Dans les expériences décrites ci-dessous, l'un des éléments est l'aluminium ou l'argent, l'autre est formé par superposition d'un dépôt semi-conducteur ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ; Te; oxyde d'antimoine) et d'un dépôt d'argent ou d'aluminium :  $\text{Cu}_2\text{O}$  est superposé à l'aluminium, Te à l'argent, ce métal à l'oxyde d'antimoine.

La préparation des oxydes s'effectue en vaporisant, dans le vide, le cuivre sur l'aluminium, l'antimoine sur le support en verre pyrex, et en oxydant ensuite le cuivre ou l'antimoine par l'air à la pression atmosphérique à  $500^\circ\text{C}$ . La préparation s'achève par vaporisation d'argent dans le vide, ou par celle d'aluminium, puis d'argent (dans le cas de l'antimoine).

C'est donc le couple Al/Ag qui est étudié, l'un de ces deux métaux étant recouvert du semi-conducteur (ou le recouvrant) en contact, à la soudure chaude, avec l'autre élément du couple, à la soudure froide avec le circuit extérieur.

Les mesures sont effectuées à la pression atmosphérique.

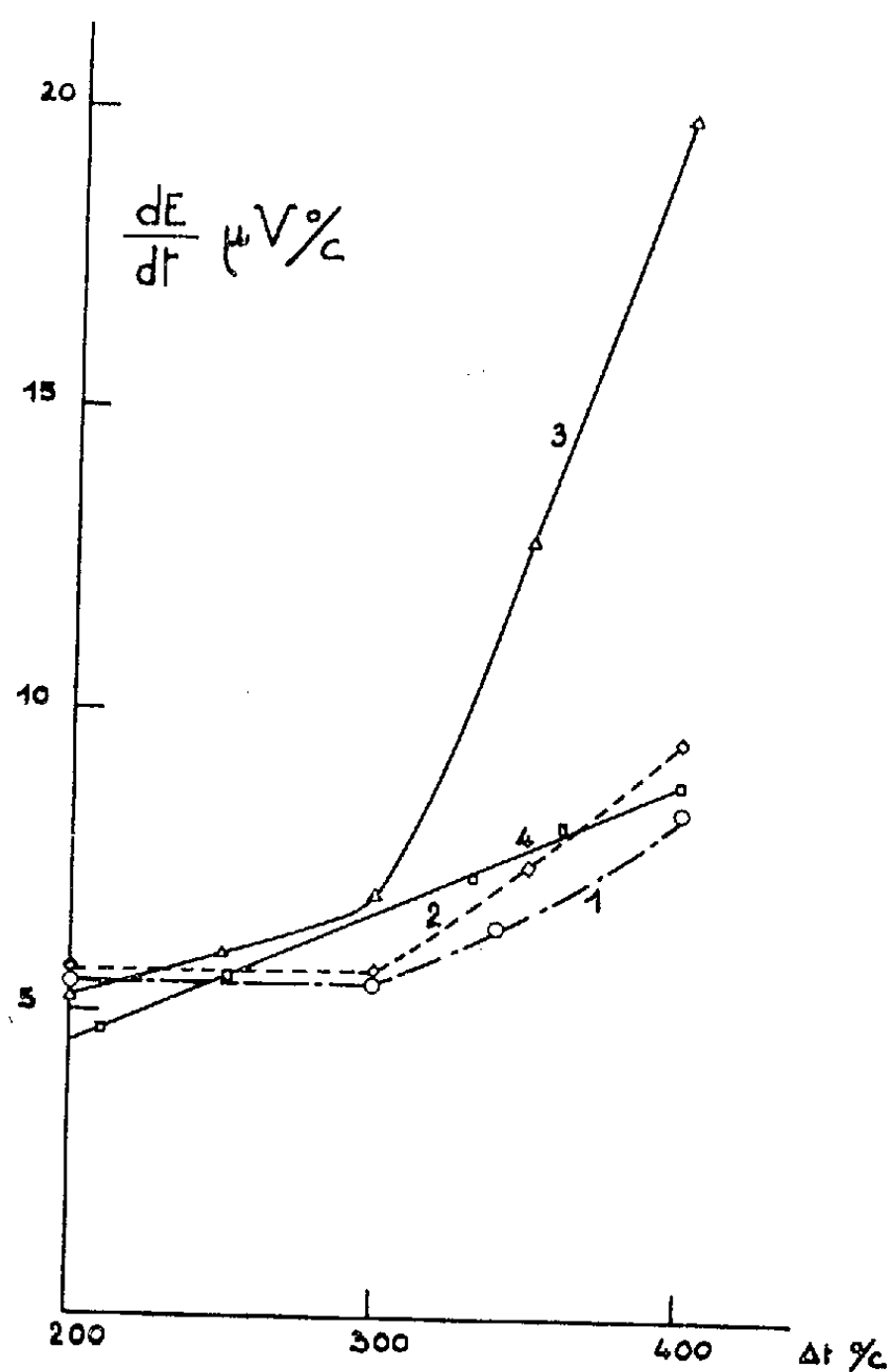
1° L'effet le plus simple et le plus remarquable a été obtenu pour le couple argent/aluminium recouvert de cuivre oxydé  $\text{Cu}_2\text{O}$  : la teinte rouge du dépôt ne laisse aucun doute sur la présence de cet oxyde.

Les résultats sont résumés par les courbes du graphique (relatives à un même échantillon) : au début (courbe 1), le pouvoir thermoélectrique est sensiblement constant entre 200 et  $300^\circ$ , et égal à  $5,5 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ; le couple Al/Ag agit donc seul (<sup>1</sup>). Il se produit ensuite une augmentation notable au-dessus de  $300^\circ$ . Le phénomène s'accroît sur la courbe 2. La courbe 3 présente une forte augmentation. La courbe tension/courant (non figurée) tracée après refroidissement a montré des écarts à la loi d'Ohm (avec phénomène d'instabilité); la résistance atteint au maximum  $650 \Omega$ . Les évolutions thermiques suivantes donnent lieu au contraire à un phénomène stable et reproductible [courbe 4; le pouvoir thermoélectrique est égal à  $0,0225 \Delta t$ , valeur très voisine de celle relative au couple Al/Ag seul (<sup>1</sup>)]. La loi d'Ohm est vérifiée; la résistance retombe à une valeur faible ( $35$  à  $40 \Omega$ ).

Il ne paraît pas douteux que le phénomène non-reproductible soit dû principalement à la présence de l'oxyde cuivreux semi-conducteur.

2° Un fait analogue, quoique plus complexe, se produit dans le cas du couple aluminium/argent recouvert de tellure : les courbes d'évolution successives (sur un même échantillon) de la force électromotrice présentent des points d'inflexion de plus en plus marqués, et même un maximum et

$$\frac{dE}{dt} \text{ microvolts } \%$$



un minimum, à la neuvième courbe, mais les augmentations importantes n'apparaissent qu'à cette 9<sup>e</sup> évolution, avec augmentation de résistance (qui atteint 700  $\Omega$ ); la dixième courbe ne présente plus aucune complexité : le pouvoir thermoélectrique est alors égal à 0,0276  $\Delta t$ ; or, pour le couple Al/Ag seul (<sup>2</sup>), on obtient au maximum 0,0270  $\Delta t$ ; et en moyenne : 0,0223  $\Delta t$ .

3° Le couple aluminium/oxyde d'antimoine recouvert d'argent se comporte de façon tout à fait analogue au couple Al/Ag (<sup>1</sup>) : première évolution linéaire, deuxième évolution parabolique, mais le pouvoir thermoélectrique est égal à 0,030  $\Delta t$ , valeur bien supérieure au maximum observé dans le cas du couple Al/Ag seul. L'influence d'un oxyde d'antimoine est ainsi mise en



évidence (le dépôt de cet oxyde était transparent et visible seulement par réflexion).

Le fait que les variations paraboliques de la force électromotrice (entraînant proportionnalité du pouvoir thermoélectrique à l'élévation de température  $\Delta t$ ) se manifestent avec des valeurs supérieures à celles du couple Al/Ag confirme l'hypothèse antérieurement émise <sup>(1)</sup> attribuant cette loi de variation à la présence de corps étrangers à l'aluminium et à l'argent.

Les expériences décrites ci-dessus ne permettent pas d'affirmer une action du semi-conducteur sur toute la longueur s'étendant de la soudure chaude à la soudure froide, mais cette action ne saurait être localisée à la soudure chaude, les différences observées étant très supérieures à celles résultant de l'effet d'interposition <sup>(1)</sup>.

On pourrait envisager, dans les résultats relatifs à  $\text{Cu}_2\text{O}$  et à Te, le passage du courant thermoélectrique à travers  $\text{Cu}_2\text{O}$  ou Te à la soudure froide seulement, puis, sur le reste de la longueur dans Al ou Ag, étant donnée la technique de préparation du couple. Cette hypothèse est exclue au moins dans le troisième cas.

L'instabilité du phénomène, et le retour à un état voisin de l'état initial dans le cas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , excluent l'hypothèse d'une simple modification des propriétés électriques de l'aluminium par diffusion de l'oxyde. Il semble ainsi se produire un véritable effet de juxtaposition sur toute la longueur du contact du semi-conducteur avec le métal sur lequel il est déposé.

Ces expériences peuvent s'interpréter, non sans difficultés, par réaction chimique de Al sur  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ou de Ag sur un hypothétique oxyde de tellure, mais aussi par une interaction de quelques-uns des électrons libres du métal avec les réseaux du tellure ou des oxydes.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

<sup>(1)</sup> A. ARON, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 287.

<sup>(2)</sup> A. ARON, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 852.

**ÉLECTROTECHNIQUE.** — *Sur le tracé du diagramme des moteurs asynchrones d'induction polyphasés à simple cage.* Note (\*) de MM. **MAX TEISSIE-SOLIER** et **YVES SEVELY**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs montrent comment il est possible de tracer le diagramme circulaire des moteurs asynchrones d'induction polyphasés à simple cage en utilisant uniquement les résultats de la méthode de résonance parallèle et d'un essai à vide.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup>, a été proposée une méthode de résonance qui permet la détermination des réactances des fuites des machines asynchrones d'induction dont, par construction, le secondaire est en court-circuit.

Afin d'appliquer cette méthode aux moteurs à simple cage, nous tracerons le diagramme des courants qui leur correspond, en construisant les trois points relatifs aux glissements de valeurs : 0,  $\infty$  et 1. Ainsi qu'il a été montré <sup>(2)</sup> ces trois points sont définis par

$$\begin{aligned} I_{10} &= \frac{V_1}{r_1 + j\mathcal{L}_1\omega}, \\ I_{1\infty} &= \frac{V_1}{r_1 + jN_1\omega}, \\ I_{11} &= \frac{V_1}{\left[ r_1 + r_2 \left( \frac{\mathcal{M}}{\mathcal{L}_2} \right)^2 \right] + j \left[ N_1\omega \left( 1 + \frac{\sigma r_2^2}{N_2^2\omega^2} \right) \right]} \neq \frac{V_1}{\left[ r_1 + r_2 \left( \frac{\mathcal{M}}{\mathcal{L}_2} \right)^2 \right] + jN_1\omega}. \end{aligned}$$

Les divers moteurs étudiés ont en effet permis de montrer que le terme  $\sigma r_2^2/N_2^2\omega^2$  ne dépassant jamais 1 % est négligeable devant l'unité.

Le courant  $I_{10}$  est mesuré expérimentalement, le moteur tournant à vide. En procédant ainsi, on tient compte des pertes mécaniques de la machine, on s'affranchit par contre des pertes magnétiques dans le rotor qui apparaissent lorsqu'on mesure, pour les moteurs à bagues, ce même courant  $I_{10}$  lors d'un fonctionnement à rotor ouvert, moteur à l'arrêt. Pour les moteurs modernes, les valeurs de ces deux catégories de pertes sont du même ordre de grandeur.

Pour construire les points  $I_{1\infty}$  et  $I_{11}$  nous mesurons  $N_1\omega$  par la méthode de résonance déjà signalée, méthode qui va nous permettre également de connaître  $r_1 + r_2(\mathcal{M}/\mathcal{L}_2)^2$ .

En effet : le moteur tournant à la vitesse  $N'$  à laquelle correspond une vitesse angulaire  $\omega'$ , le glissement harmonique  $g_n$  est

$$g_n = \frac{n \frac{\omega}{p} \pm \omega'}{n \frac{\omega}{p}} \neq \frac{n \frac{\omega}{p} \pm \frac{\omega}{p}}{n \frac{\omega}{p}} = \frac{n \pm 1}{n}$$

(+ ou — suivant que l'harmonique est inverse ou direct), ce glissement harmonique prend les valeurs suivantes :

$n$ .....	5	7	11	13	$\infty$
$g_n$ .....	1,2	0,86	1,09	0,92	1

La partie réelle de l'impédance harmonique du moteur ramenée au primaire est :

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{g_n} &= r_1 + \frac{g_n \mathcal{M}^2 (n\omega)^2 r_2}{r_2^2 + g_n^2 \mathcal{L}_2^2 (n\omega)^2}, \\ \mathcal{R}_{g_n} &\neq r_1 + \frac{r_2}{g_n} \left( \frac{\mathcal{M}}{\mathcal{L}_2} \right)^2. \end{aligned}$$

Connaissant  $g_n$  et mesurant  $r_1$  et  $\mathcal{R}_{g_n}$  on en déduit  $r_2(\mathcal{M}/\mathcal{L}_2)^2$  et par suite la

quantité recherchée

$$r_1 + r_2 \left( \frac{\mathfrak{M}}{\mathcal{L}_2} \right)^2.$$

$\mathcal{R}_{g_n}$  est obtenu à partir de la considération suivante : lorsque dans la méthode de résonance parallèle on fait varier la capacité, l'impédance harmonique équivalente vue du réseau est égale à

$$Z_0 = \sqrt{(\mathcal{R}_{g_n})^2 + N_1^2 (n\omega)^2} \quad \text{pour } C = 0$$

et à

$$Z_r = \frac{(\mathcal{R}_{g_n})^2 + N_1^2 (n\omega)^2}{\mathcal{R}_{g_n}} \quad \text{pour } C = C_r,$$

capacité provoquant la résonance.

On en déduit

$$\mathcal{R}_{g_n} = \frac{Z_0^2}{Z_r}.$$

Les valeurs  $Z_0$  et  $Z_r$  sont déterminées en faisant le quotient de la tension harmonique par le courant harmonique mesurés grâce à un analyseur d'ondes.

La quantité  $\mathcal{R}_{g_n}$  ainsi obtenue augmente avec le rang  $n$  de l'harmonique il est donc nécessaire de tracer une courbe représentative de ses variations en fonction du rang de l'harmonique et d'extrapoler à la valeur  $n = 1$ .

Nous avons appliqué cette méthode de calcul à un moteur à rotor à bagues, afin d'obtenir une vérification et nous avons trouvé pour  $r_1 + r_2 (\mathfrak{M}/\mathcal{L}_2)^2$  la valeur  $0,43 \, \Omega$  très voisine de  $0,41 \, \Omega$  déterminée, par la méthode classique.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2061.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 907.

SPECTROSCOPIE. — *Étude des spectres d'absorption, de réflexion et d'émission d'une lame très mince de CuBr à 4,2°K.* Note (\*) de MM. **SERGE NIKITINE** et **RENÉ REISS**, présentée par M. Jean Cabannes.

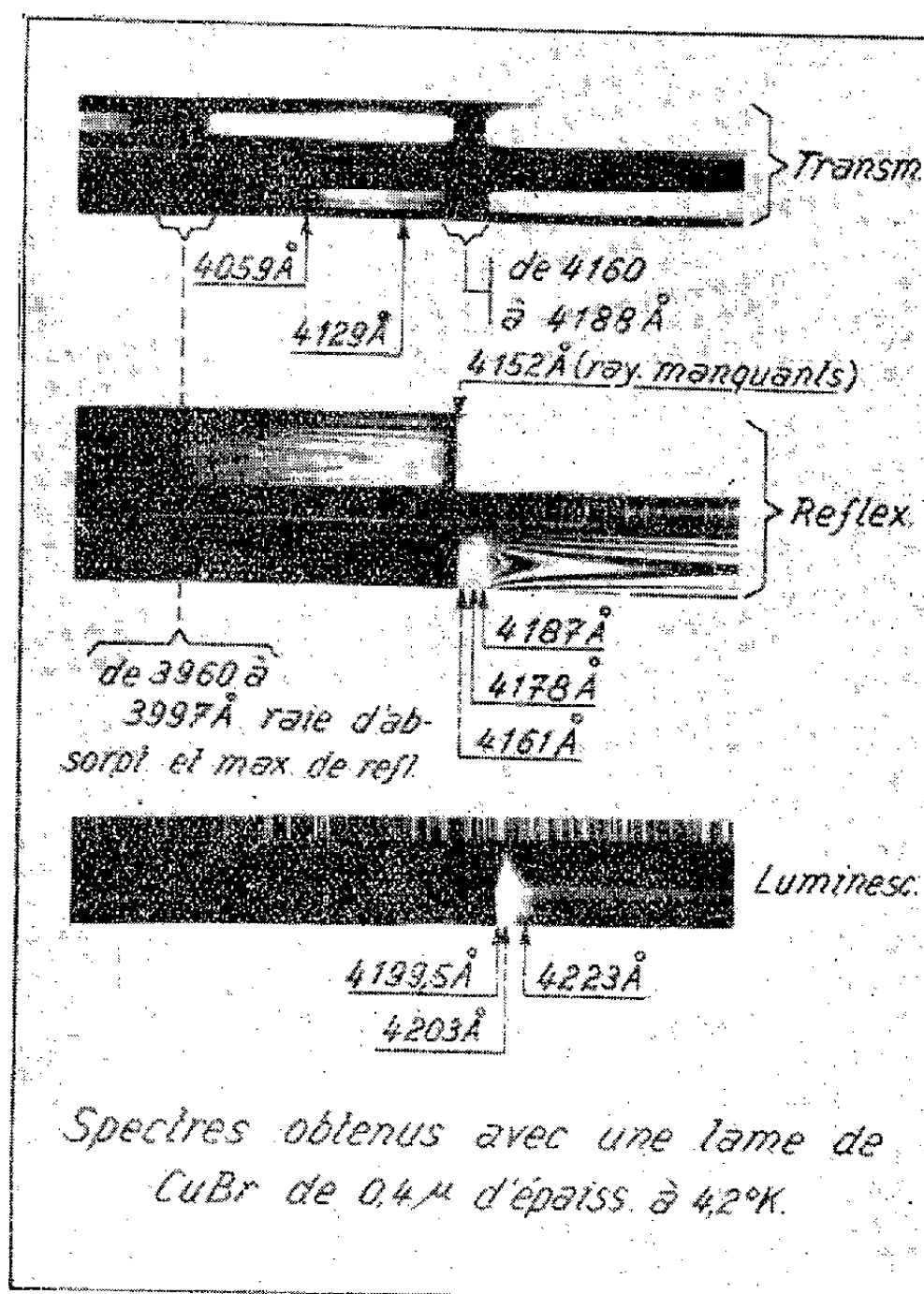
Une lame mince polycristalline de CuBr nous a permis d'observer à 4,2° K des raies d'absorption qui peuvent être attribuées à des transitions vers des niveaux d'exciton ou des états de surface. Certaines donnent lieu à une forte réflexion sélective. Un spectre d'émission a également été observé.

Une lame de CuBr d'épaisseur maxima  $0,4 \, \mu$ , obtenue par évaporation sous vide et recuite a été étudiée à la température de l'hélium en ébullition. La figure jointe reproduit les spectres obtenus par transmission (pose longue et pose courte), par réflexion (pose longue et pose courte) et par luminescence.

Une raie d'absorption très intense et s'étendant de 4160 à 4188 Å a été

observée, suivie de deux raies d'absorption faibles ( $\lambda = 4129$  et  $4059 \text{ \AA}$ ), puis d'une autre raie d'absorption large et intense (de  $3960$  à  $3997 \text{ \AA}$ ).

Par réflexion, nous avons observé un spectre cannelé déformé du fait de la forme lenticulaire de la lame mince. Les cannelures sont interrompues par une réflexion sélective correspondant aux raies d'absorption. A la première raie d'absorption correspond un maximum de lumière réfléchi qui présente une structure fine ( $\lambda = 4161, 4178$  et  $4187 \text{ \AA}$ ). Il est vraisemblable que la raie large d'absorption à laquelle correspond cette structure fine est en réalité un triplet non résolu de raies d'absorption (<sup>1</sup>). Le maximum de réflexion est suivi de « rayons manquants » de plus courte longueur d'onde, puis de la suite du spectre cannelé, qui s'arrête au voisinage de la deuxième raie d'absorption intense.



Excitée en lumière de Wood, la lame nous a permis d'observer une raie d'émission très faible et invisible sur la photographie ( $\lambda = 4185 \text{ \AA}$ ), puis un doublet très intense ( $\lambda = 4199,5$  et  $4203 \text{ \AA}$ ) suivi d'une raie d'émission plus large et moins intense ( $\lambda = 4223 \text{ \AA}$ ). On observe également une bande très faible présentant un maximum peu prononcé vers  $4321 \text{ \AA}$  : il s'agit là proba-

blement d'une structure vibrationnelle non résolue analogue à celle déjà obtenue pour des lames minces fondues ou évaporées de CuI<sup>(2)</sup>.

La même lame avait permis d'observer à 77° K un groupe de deux raies d'émission, l'une d'une dizaine d'angströms de large ( $\lambda = 4176 \text{ \AA}$ ), l'autre d'une largeur double ( $\lambda = 4196 \text{ \AA}$ ) et d'égale intensité. La première correspond probablement à la raie faible ( $4185 \text{ \AA}$ ) observée à 4,2° K, tandis que la seconde pourrait correspondre au doublet intense ( $4199,5\text{-}4203 \text{ \AA}$ ). La diminution considérable de l'intensité de la première raie lorsque l'on passe de 77 à 4,2° K est à mettre en rapport avec des résultats analogues observés dans le cas de CuI<sup>(2)</sup>.

D'autre part, alors que pour la plupart des corps les raies d'absorption se déplacent vers les courtes longueurs d'onde lorsque la température diminue, nous notons au contraire pour CuBr un déplacement d'une dizaine d'angströms vers les grandes longueurs d'onde de la première raie d'absorption intense, de la réflexion sélective correspondante, ainsi que des raies d'émission lorsque l'on passe de la température de l'azote liquide<sup>(3)</sup> à celle de l'hélium liquide.

Dans l'état actuel de nos recherches sur CuBr, nous ne pouvons encore établir une discrimination entre les diverses raies déjà observées<sup>(4)</sup>. Il est toutefois probable que les raies faibles obtenues à la température de l'hydrogène liquide avec des lames fondues épaisses ( $\lambda = 4251$  et  $4225 \text{ \AA}$ ) sont à attribuer à des niveaux excitoniques, alors que certaines raies, observées à l'aide de lames sublimées très minces, en particulier les raies intenses donnant lieu à la réflexion sélective sont analogues aux « raies ultimes » obtenues avec des lames minces de CuI<sup>(4)</sup> et pourraient être attribuées à des transitions vers des niveaux d'états de surface, pouvant se confondre éventuellement avec une limite de série excitonique. Le décalage entre les raies d'absorption intenses et les raies d'émission doit être attribué, comme dans le cas de CuI, à la polarisation du réseau soit par l'exciton, soit par les niveaux de surface.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(1) Une lame deux fois plus mince nous a permis, depuis, de mettre en évidence un triplet de raies d'absorption déjà à la température de l'azote liquide, avec un léger décalage vers les courtes longueurs d'onde ( $\lambda = 4158, 4163$  et  $4170 \text{ \AA}$ ).

(2) *J. Phys. Rad.*, **17**, 1956, p. 1017 et *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 2788.

(3) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1003.

(4) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1588.

(5) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 2788.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur les vibrations fondamentales gauches du tétrafluoro-éthylène et du tétrachloro-éthylène*. Note (\*) de M. **ITARU GAMO**, transmise par M. Jean Cabannes.

Calcul des vibrations normales gauches de  $C_2F_4$  et de  $C_2Cl_4$  à l'aide des fonctions potentielles appropriées, à l'approximation de l'oscillateur harmonique,

Dans ce calcul, on est parti des valeurs observées des fréquences fondamentales données dans le tableau I. Les atomes F et Cl étant beaucoup plus lourds que l'atome H, on a adopté ces valeurs comme fréquences normales.

TABLEAU I.  
*Fréquences observées* (cm<sup>-1</sup>) (1).

Fréquence.	Symétrie.	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> .	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> .
$\nu_4$ .....	A <sub>g</sub>	190	110
$\nu_7$ .....	B <sub>1u</sub>	406	224
$\nu_8$ .....	B <sub>2g</sub>	508	512

Les constantes de force ont été calculées à partir de la fonction potentielle du type suivant :

$$2V = A \sum_{i=1}^4 (r_i \gamma_i)^2 + 2a \sum_{i=1}^2 (r_i \gamma_i) (r_{i+2} \gamma_{i+2}) + 2d[(r_1 \gamma_1) (r_2 \gamma_2) + (r_3 \gamma_3) (r_4 \gamma_4)],$$

où  $r_i$  sont les distances d'équilibre des liaisons CX,  $\gamma_i$  les angles entre ces liaisons et le plan d'équilibre de la molécule.

A,  $a$  et  $d$  sont les constantes des vibrations gauches cherchées. Dans cette fonction, on a négligé les interactions entre les liaisons qui sont les plus écartées entre elles dans la molécule.

Dans le système de coordonnées ci-dessus, les relations entre les constantes de force et les fréquences normales ont les expressions suivantes :

$$\lambda_7 = \frac{1}{2 \cos^2 \Phi} (2\mu_0 + \mu_1) (A + a + d),$$

$$\lambda_8 = \frac{1}{2 \cos^2 \Phi} [2(1 - 2\rho_x \cos \Phi)^2 \mu_0 + \mu_1] (A - a + d), \quad \lambda_4 = \frac{4}{\sin^2 \Phi} \mu_1 (A - a - d),$$

où  $\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2$ ;  $c$  et  $\nu$  représentent la vitesse de la lumière et la fréquence normale en cm<sup>-1</sup>,  $\mu_0$  et  $\mu_1$  les inverses des masses de C et X (X étant F ou Cl),  $\Phi$  l'angle C —  $\hat{C}$  — X.

Le tableau II donne les constantes moléculaires employées. Pour les masses atomiques de F, de Cl et de C, on a adopté respectivement 19,004444, 34,98006 et 12,003844.

TABLEAU II.  
*Constantes moléculaires* (1).

	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> .	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> .
$r_{CC}$ .....	1,31 Å	1,31 Å
$r_{CX}$ .....	1,31 Å	1,72 Å
$\angle X - \hat{C} - X$ .....	114°	114°

On a calculé (en dynes/cm. 10<sup>5</sup>) les valeurs suivantes des constantes de force.

	A.	a.	d.
C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> .....	0,117	0,074	0,022
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> .....	0,067	-0,000	0,023

La ressemblance entre les structures électroniques de l'éthylène et du benzène suggère que, dans les dérivés halogénés du benzène, les valeurs des  $A$ , constantes de force hors du plan des CX, sont de même ordre que celles obtenues ici pour  $C_2F_4$  et pour  $C_2Cl_4$ .

(\*) Séance du 17 juin 1957.

(1) R. L. ARNETT et B. L. CRAWFORD, Jr., *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 118.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Une méthode de production de photons énergiques de spectre étroit.* Note (\*) de M. CHRISTOPHE TZARA, transmise par M. Francis Perrin.

On propose d'utiliser les propriétés de l'annihilation en vol des positons à la production pratique de photons « monochromatiques ». Une analyse approchée des processus mis en jeu montre que le rendement et le spectre sont favorables.

Nous proposons un principe simple de production de photons de spectre étroit, de rendement suffisamment élevé pour être utilisable. Le processus est une cascade — bremsstrahlung — création de paires — sélection d'énergie des positons — annihilation en vol et en deux photons des positons.

Rappelons d'abord les caractères essentiels de l'annihilation en vol. Dans le système de référence où l'impulsion totale des deux électrons est nulle, ils ont une énergie égale,  $k'$ , et les deux photons d'annihilation émis à  $\pi$  l'un de l'autre ont l'énergie  $k'$ . Leur distribution angulaire est caractérisée par l'angle

$$\theta_1 = \frac{mc^2}{E'} = \sqrt{1 - \beta'^2}.$$

Une fraction importante des photons sont émis dans l'angle solide sous-tendu par  $\theta_1$ . Transformé dans le système de repos de l'un des électrons,  $\theta_1$  devient

$$\theta_1 \simeq \frac{\theta'_1}{2} = \frac{mc^2}{k_+} = \sqrt{1 - \beta^2}$$

pour  $\beta \simeq 1$ , où  $k_+$  est l'énergie du positon.

La relation énergie-angle est, pour les petits angles :

$$k(\theta) \simeq k(0) \left( 1 - \frac{3}{4} \theta^2 \right).$$

Dans l'angle solide sous-tendu par  $S\theta_1$  ( $S =$  quelques unités) :

$$\frac{\Delta k(S\theta_1)}{k(0)} = -\frac{3}{4} S^2 \theta_1^2 \quad \text{est très petit.}$$

Donc presque tous les photons d'annihilation sont émis vers l'avant et ont un spectre étroit (l'élargissement dû à la distribution des impulsions des électrons atomiques est faible).

La probabilité d'annihilation est :

$$P_a = \alpha(S) \mathcal{N} \frac{Z}{A} m \pi r_0^2 \frac{\mu}{k_+} \left( \text{Log} \frac{2k_+}{\mu} - 1 \right),$$

où

$\alpha(S)$  est un facteur angulaire dépendant de l'angle  $S\theta_1$  maximum où l'on observe les photons. Pour  $S =$  quelques unités,  $\alpha(S) \simeq 1$  ;

$\mathcal{N} = 6.10^{23}$  ;

$m$ , masse superficielle du noyau ( $A, Z$ ) ;

$r_0$ , rayon classique de l'électron ;

$\mu = m_e c^2$ .

L'intensité du rayonnement d'annihilation est

$$J_a = \alpha \frac{\mathcal{N}Z}{A} m \pi r_0^2 \mu \left( \text{Log} \frac{2k_+}{\mu} - 1 \right).$$

Le positon subit un processus radiatif compétitif qui complique le spectre des photons émis : le bremsstrahlung, dont l'intensité est

$$J_b = \alpha'(S) \frac{\mathcal{N}}{A} m Z^2 \frac{r_0^2}{137} 4 k_+ \left( \text{Log} \frac{2k_+}{\mu} - \frac{1}{3} \right),$$

$\alpha'(S) \simeq \alpha(S)$  car l'angle caractéristique du bremsstrahlung est aussi  $\theta_1$ .

Pour juger si la méthode est pratiquement utilisable il faut connaître le nombre relatif des photons produits par ces deux processus.

Le rapport des intensités

$$R = \frac{J_a}{J_b} \simeq \frac{1}{Z} \frac{137\pi}{4} \frac{\mu}{k_+} \quad \text{pour} \quad \text{Log} \frac{2k_+}{\mu} \gg 1$$

donne déjà une idée des conditions à remplir pour que les photons « monochromatiques » soient prépondérants.

Le rapport du nombre des photons d'annihilation au nombre de photons de bremsstrahlung compris entre  $k$  et  $k_+ - mc^2$ , en supposant une intensité spectrale de bremsstrahlung constante est

$$R' \simeq \frac{1}{Z} \frac{137\pi}{4} \frac{\mu}{k_+} \frac{1}{\text{Log} \frac{k_+}{k}}$$

et, en supposant une largeur  $\Delta k_+$  du spectre des photons d'annihilation, le rapport de ces mêmes nombres, mais pris en moyenne est

$$R'' \simeq \frac{1}{Z} \frac{137\pi}{4} \frac{\mu}{k_+} \frac{1}{\text{Log} \frac{k_+}{k}} \frac{k_+ - k_- - mc^2}{\Delta k_+}.$$

Nous donnons, pour un radiateur en LiH et pour diverses conditions, quelques valeurs numériques :



$k_0$ (MeV).....	10.	30.	100.	500.
$R'$ (pour $k = \frac{1}{2} k_+$ ).....	3	1	0,3	0,06
$R''$ (pour $\frac{\Delta k_+}{k_+} = 5 \cdot 10^{-2}$ ).....	30	10	3	0,6

A haute énergie ces rapports deviennent petits. Mais dans des cas où une variation de probabilité d'un phénomène a lieu dans un petit domaine d'énergie, la méthode est utilisable :

Par exemple

$$\left. \begin{array}{l} k_+ = 500 \text{ MeV} \\ k = 490 \text{ " } \\ \Delta k_+ = 5 \text{ " } \end{array} \right\} \begin{array}{l} R' = 2,1, \\ R'' = 4,2. \end{array}$$

Enfin nous évaluons le rendement global de la cascade en faisant des approximations sur le spectre du rayonnement de bremsstrahlung, les distributions angulaire et énergétique des positons, le rendement de la sélection d'énergie des positons, etc. Les difficultés pratiques qui peuvent surgir lors de la réalisation ne sont pas envisagées. En supposant que le radiateur où se produisent le bremsstrahlung des électrons d'énergie  $k_0$  et la création des paires est de  $Z$  élevé, le radiateur où s'annihilent les positons de  $Z$  bas et l'épaisseur déterminée par  $\Delta k_+$ , nous obtenons les rendements suivants  $\varphi$  :

$k_0$ MeV.	$k_+$ MeV.	$\Delta k_+$ MeV.	$\varphi$ par électron.
30.....	15	0,4	$10^{-8}$
150.....	100	1	$2 \cdot 10^{-9}$
1000.....	500	5	$9 \cdot 10^{-10}$

Pour un courant de  $10 \mu\text{A}$ , le nombre de photons « monochromatiques » est appréciable.

On peut donc obtenir assez aisément un spectre de photons comportant une part importante de photons de spectre étroit, avec une intensité utilisable et une énergie variable à volonté.

La comparaison avec d'autres procédés est instructive.

Les réactions  $(p, \gamma)$  peuvent donner des photons monochromatiques d'énergie variable avec l'énergie des protons.  $\text{Li}(p, \gamma)$  a été utilisé <sup>(2)</sup>. Leur rendement au-delà de la résonance pour  $\Delta k = 100 \text{ keV}$  est de l'ordre de  $10^{-9} (d\Omega/4\pi)$ ; deux  $\gamma$  sont émis. Le rendement est faible, le domaine de variation d'énergie  $k$  des photons est faible et le spectre doit se compliquer notablement au-delà d'une énergie de proton de MeV.

Un autre procédé est la mise en coïncidence d'un processus induit par un photon de bremsstrahlung et de l'électron ayant rayonné ce photon. L'intensité obtenue est limitée par le pouvoir de résolution du système de coïncidence, et, pour les machines pulsées, par la durée relative du jet d'électron et de la période de répétition <sup>(3)</sup>.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(<sup>1</sup>) HEITLER, *Quantum theory of radiation*.

(<sup>2</sup>) J. G. CAMPBELL, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 1357.

(<sup>3</sup>) J. W. WEIL et B. P. McDANIEL, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 582.

MÉTALLURGIE. — *Sur une méthode de détection micrographique très sensible de l'hydrogène dans l'uranium  $\alpha$* . Note de MM. **ANDRÉ ROBILLARD** et **DANIEL CALAIS**, présentée par M. Francis Perrin.

La phase auréolée précédemment décrite, a été identifiée comme étant de l'hydruire d'uranium  $\text{UH}_3$ . Nous avons défini les traitements thermiques qui permettent les meilleures conditions de détection des dernières traces d'hydrogène dans l'uranium  $\alpha$  sous forme d'hydruire.

Nous avons montré antérieurement (<sup>1</sup>) que le « gravage électrolytique » de l'uranium dans un bain de polissage acétochromique, suivi d'une oxydation atmosphérique ou anodique (<sup>2</sup>), révélait l'existence d'une seconde phase par formation d'une « auréole » de moindre oxydation, plus ou moins centrée sur la particule de phase précipitée et localisée le plus souvent sur les joints de grains, les sous-joints et les joints de macles.

On peut être frappé de la similitude de forme de cette phase auréolée et de celle signalée par H. Mogard et G. Cabane (<sup>3</sup>) sur l'uranium chargé en hydrogène par chauffage sous pression élevée. Cependant, comme le métal que nous étudions ne contenait qu'une faible quantité d'hydrogène dosée par la méthode de désorption sous vide, soit 1 p. p. m., il était intéressant de préciser si cette faible quantité pouvait être rendue responsable de l'apparition de la « phase auréolée » et si celle-ci était identifiable à l'hydruire de Mogard et Cabane. Dans ce but, nous avons déterminé les traitements thermiques à faire subir à l'uranium pour faire apparaître ou éliminer la phase auréolée. Ces conditions sont les suivantes :

1° La « phase auréolée » apparaît après recuit en phase  $\beta$  ou  $\gamma$  d'une structure écrouie ou recristallisée suivie d'un refroidissement à vitesse déterminée. Ce traitement a pour effet de répartir de façon plus homogène la teneur initiale en hydrogène en raison de sa solubilité plus grande dans ces deux phases, et aussi de faire grossir le grain. Il semble que l'on puisse définir avec une certaine précision la température d'apparition de cette nouvelle phase au cours du refroidissement. En effet, celle-ci se localise en partie sur les joints de macles thermiques. Le fait que sur *un même joint de macle se trouvent simultanément plusieurs auréoles* (fig. 1), implique que la germination de cette phase est postérieure à la formation des macles. Or, d'après R. W. Cahn (<sup>4</sup>) l'apparition des macles thermique au cours du refroidissement de l'uranium se situe entre 350 et 400° C. Ces

températures sont de l'ordre de celles correspondant précisément à la formation de l'hydrure d'uranium <sup>(5)</sup>.

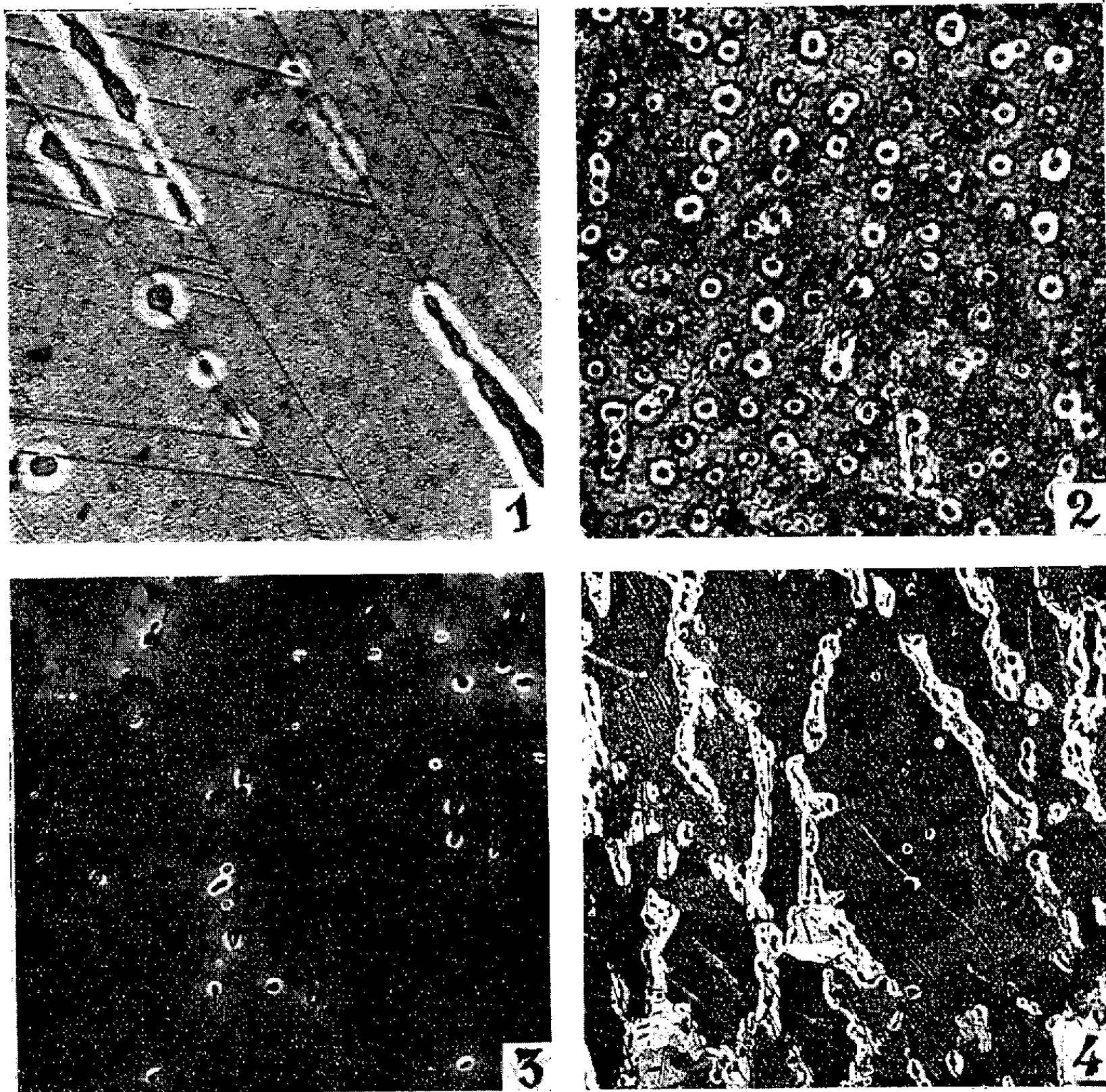


Fig. 1. — Phases auréolées alignées sur un même joint de macles. ( $\times 300$ .)

Fig. 2. — Uranium recuit 1 h à  $700^{\circ}\text{C}$  sous hydrogène à la pression de 50 cm Hg. Examen après léger polissage et gravage. ( $\times 150$ ).

Fig. 3. — Uranium recuit 24 h à  $710^{\circ}\text{C}$ , puis trempé à l'eau : particules distinctes d'hydrure aux joints. ( $\times 400$ ).

Fig. 4. — Uranium recuit 24 h à  $710^{\circ}\text{C}$  puis trempé par immersion de la nacelle dans l'eau bouillante : liséré presque continu d'hydrure aux joints. ( $\times 150$ ).

2° La phase auréolée peut disparaître complètement par un recuit assez prolongé en haut de la phase  $\alpha$  (par exemple 48 h à  $600^{\circ}\text{C}$ ) sous vide dynamique ( $2 \cdot 10^{-6}$  mm Hg); l'hydrure est alors complètement dissocié et l'hydrogène formé désorbe complètement. Nous avons ensuite

fait réapparaître la phase auréolée dans ce métal dégazé, par traitement à 700° C sous une pression d'hydrogène de 50 cm Hg. Après chargement et refroidissement, nous avons retrouvé la phase auréolée essentiellement concentrée dans les régions voisines de la surface du métal. Ceci démontre la faible vitesse de diffusion de l'hydrogène sous cette basse pression de chargement. Sur la figure 2, la phase auréolée apparaît avec les mêmes caractéristiques que celles observées sur l'uranium avant traitement de désorption.

3° La sensibilité de la méthode micrographique à la détection de l'hydrogène dans l'uranium peut être accrue considérablement en jouant d'une part sur la vitesse de désorption de l'hydrogène, d'autre part sur les vitesses de germination et de croissance de l'hydrure. La vitesse de désorption de l'hydrogène au cours du recuit en  $\beta$ , après décomposition de l'hydrure vers 400° C est d'autant plus faible que la teneur totale en hydrogène est plus petite.

Il est en effet possible d'effectuer un recuit en  $\beta$  de l'uranium peu chargé en hydrogène sans provoquer sa désorption d'une manière appréciable *à condition de faire le recuit dans une ampoule scellée sous vide ou sous pression d'argon*. La désorption totale au contraire n'est possible que par recuit prolongé sous vide dynamique élevé ( $2 \cdot 10^{-6}$  mm Hg).

Quand à la germination et la croissance de l'hydrure, elles dépendent de la vitesse de refroidissement depuis le domaine  $\beta$  (<sup>6</sup>). Une trempe brutale à l'eau glacée conduit à une très fine précipitation intergranulaire donnant aux joints l'aspect d'un liséré plus pâle que la matrice des cristaux (*fig. 3*). Un refroidissement lent, comme une trempe à l'air, amène au contraire une coalescence sous forme de grosses inclusions allongées. Enfin une trempe à vitesse intermédiaire, telle que l'immersion dans l'eau bouillante de l'ampoule de silice scellée contenant l'uranium, provoque l'apparition d'un abondant chapelet de phases auréolées presque continu dans les joints et les sous-joints de la structure  $\alpha$  (*fig. 4*).

En conclusion, la méthode de gravage électrolytique combinée à l'oxydation atmosphérique ou anodique permet d'identifier sans ambiguïté de très faibles traces d'hydrogène dans l'uranium sous forme de précipités d'hydrure  $\text{UH}_3$  entourés d'une auréole claire. La vitesse de désorption des traces d'hydrogène dans l'uranium est suffisamment faible pour éviter son départ de façon appréciable par recuit sous vide statique, ce qui permet la formation d'hydrure d'uranium au refroidissement. Pour rendre plus sensible la détection de l'hydrure, la vitesse de refroidissement doit être choisie pour favoriser la formation d'un grand nombre de germes et éviter leur coalescence. La trempe à l'eau bouillante répond à ces nécessités. Ainsi la méthode micrographique se révèle comme un moyen très sensible de contrôler la validité des dosages d'hydrogène dans l'uranium.

- (<sup>1</sup>) A. ROBILLARD, M<sup>lle</sup> J. DURAND et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 508.
- (<sup>2</sup>) A. ROBILLARD, R. BOUCHER et P. LACOMBE, *Métaux et Corrosion*, 31, 1956, p. 433.
- (<sup>3</sup>) *Revue de Métallurgie*, 31, 1954, p. 617.
- (<sup>4</sup>) *Acta Metallurgica*, 1, 1953, p. 49.
- (<sup>5</sup>) SPEEDING, NEWTON, WARF, JOHNSON, NOTTORF, JOHNS et DEANE, *Nucleonics*, 4, 1949, p. 4.
- (<sup>6</sup>) H. R. GARDNER et J. W. RICHES, Report HW-43428, octobre 1956.

(Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines, Paris.)

#### CHIMIE MINÉRALE. — Les carbures de manganèse.

Note de MM. **MARIUS PICON** et **JEAN FLAHAUT**, transmise par M. Paul Lebeau.

Le manganèse en se combinant au graphite à 1 250° fournit les carbures CMn<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>Mn<sub>6</sub> soit orthorhombique, soit hexagonal et C<sub>3</sub>Mn<sub>8</sub> de forme triclinique ou hexagonale. En outre, on trouve des solutions solides du métal  $\alpha$  et de CMn<sub>3</sub> avec du carbone. C<sub>2</sub>Mn<sub>6</sub> hexagonal paraît le moins stable; C<sub>3</sub>Mn<sub>8</sub> hexagonal qui s'obtient aussi au four à arc l'est, par contre, beaucoup plus.

Si l'existence d'une combinaison du carbone avec le manganèse avait déjà été signalée il y a 150 ans, la nature des composés pouvant être isolés à la température ordinaire est encore incertaine. CMn<sub>3</sub> a d'abord été signalé, puis on a suggéré son isomorphisme avec CFe<sub>3</sub> orthorhombique. Ultérieurement, on a pensé à C<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub> puis CMn<sub>4</sub> ou C<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>, C<sub>3</sub>Mn<sub>7</sub>, C<sub>2</sub>Mn<sub>5</sub> et même CMn<sub>2</sub>.

Les spectres X possédant des analogies avec ceux des carbures de chrome (<sup>1</sup>) on a attribué une structure cubique à C<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub> et rhomboédrique à C<sub>3</sub>Mn<sub>7</sub> sans toutefois procéder à des vérifications analytiques et à des déterminations de densité. Signalons encore que les teneurs trouvées pour le carbone ont toujours été voisines de deux valeurs : 6,79 % qui correspond à CMn<sub>3</sub> et 7,57 à C<sub>3</sub>Mn<sub>8</sub>. Des chiffres supérieurs n'ont pas été publiés.

La préparation des carbures de manganèse peut être réalisée à des températures relativement modérées. Les oxydes de manganèse sont réduits à 1 250° par le graphite, mais il est plus intéressant d'employer le métal pur car on peut ainsi obtenir facilement un produit avec la teneur voulue en métalloïde. Comme le manganèse possède déjà une faible tension de vapeur à 1 000°, on opère à la pression atmosphérique dans l'argon. On utilise des creusets en alumine. Cette matière résistant au graphite jusqu'à 1 350°, on chauffe 3 h à 1 250° et l'on peut finalement réaliser une fusion par une montée rapide à 1 350°. On obtient ainsi, dans la mesure du possible, un produit homogène.

On emploie du manganèse pur obtenu par distillation dans le vide à 1 200° du métal préparé par aluminothermie (<sup>2</sup>). Comme carbone, on utilise du graphite car il réagit beaucoup plus rapidement que le charbon de sucre. Les deux produits sont d'abord tamisés puis bien mêlés au mortier.

Le tableau ci-contre donne les résultats de nos essais les plus caractéristiques.

Dégagement gazeux (par ClH 1/10 à froid).

Teneur en carbone (%)			Spectre X.	Homologues					
du mélange initial.	trouvée par eudiométrie.	Densité $d_4^{20}$ .		VOLUME par gramme.	H <sub>2</sub> (%).	CMn (%).	supérieurs saturés. à C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .	Éthyléniques.	
Mn distillé à 1200°	0	7,41	Mn $\alpha$ $d_{théorique}$ 7,47	407	100	—	—	—	—
Mn distillé à 1200°	0	—	<i>id.</i>	394	100	—	—	—	—
de C <sub>3</sub> Mn <sub>8</sub> (1/2 500 mm)									
Distillat à 1200°	1,55	—	<i>Solution solide</i> Mn $\alpha$	388	93	7	0	0	0
de CMn <sub>4</sub> (1/100 mm)									
1,5	1,9	7,37	+ peu de CMn <sub>4</sub>	351	—	—	—	—	—
2	2,3	6,94	+ C <sub>2</sub> Mn <sub>6</sub> hexagonal	333	87	13	0	0	0
Distillat à 1200°	2,47	—	+ peu de CMn <sub>4</sub>	341,8	—	—	—	—	—
de C <sub>3</sub> Mn <sub>8</sub> (1/100 mm)									
3	3,29	7,40	+ beaucoup de CMn <sub>4</sub>	338	82	18	0	0	0
5,23	5,5	7,35	CMn <sub>4</sub>	314	71	24,7	4,55	0	0,25
6	6,06	7,23	<i>Solution solide</i> CMn <sub>4</sub>	286	65	29	5,1	0,1	0,25
6	6,24	7,33	C <sub>2</sub> Mn <sub>6</sub> <i>orthorhombique</i>	273	65	27,4	6,8	0,6	0,8
6,91	7,17	7,30	+ C <sub>3</sub> Mn <sub>8</sub> triclinique	267	59,8	32	7,7	0,9	0,5
—	6,83	7,19	+ C <sub>2</sub> Mn <sub>6</sub> hexagonal	254	62	27,9	9,3	1,8	0,8
—	6,8	7,25	+ C <sub>3</sub> Mn <sub>8</sub> triclinique	261	60	32,4	7	1	0,6
—	—	—	C <sub>2</sub> Mn <sub>6</sub> <i>hexagonal</i>	—	—	—	—	—	—
—	7,37	6,79	+ C <sub>3</sub> Mn <sub>8</sub> triclinique	291	61,4	30	8,1	0,73	0,5
8,23	7,52	6,8	+ <i>id.</i>	267	57,5	34	7,8	1,7	0,7
8,56	7,55	7,24	+ C <sub>3</sub> Mn <sub>8</sub> hexagonal	263	56,5	34	9	0,54	0,5
10	7,59	7,15	+ <i>id.</i>	265	57,5	32,3	9,7	1,36	0,5
7,64	7,06	7,29	C <sub>3</sub> Mn <sub>8</sub> <i>triclinique</i>	261	58,7	32,6	7,8	0,9	0,9
7,75	7,6	7,15	<i>id.</i>	261,4	57,8	33	8,7	2,7	0,8
9	7,48	7,14	<i>id.</i>	254,5	56,8	34,6	7,7	2,7	0,9
C + O <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> au four à arc	7,70	6,80	C <sub>3</sub> Mn <sub>8</sub> <i>hexagonal</i>	226	47,2	40,8	11	2,5	1
9,7	7,44	6,88	<i>id.</i>	231	56	32,7	10,2	4	1,1
8,83	7,57	7,19	<i>id.</i>	232	55	33,9	9,7	4	1,4
10	7,55	—	+ C <sub>3</sub> Mn <sub>8</sub> triclinique	253	54,8	35,4	8,8	1,85	1
8,26	7,45	7,19	+ C <sub>2</sub> Mn <sub>6</sub> hexagonal	254	60	26,3	12,7	2,1	1
—	7,12	7,24	+ C <sub>3</sub> Mn <sub>8</sub> triclinique	263,5	61,4	28,3	9,6	2,9	0,7

On peut constater que les teneurs trouvées pour le carbone par l'analyse eudiométrique des gaz dégagés à froid sous l'action de ClH à 1/10, ne dépassent jamais nettement la composition de C<sub>3</sub>Mn<sub>8</sub> avec 7,57 % même lorsque le mélange initial en contenait 10 %.

Les spectres X permettent de caractériser cinq composés différents : CMn<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>Mn<sub>6</sub>, l'un orthorhombique, l'autre hexagonal, C<sub>3</sub>Mn<sub>8</sub> avec une forme triclinique et une hexagonale.

L'analyse des gaz produits en présence de ClH dilué peut aussi servir à différencier ces carbures. En examinant des produits de plus en plus riches en métalloïde, on constate que le volume des gaz ne cesse de diminuer. Il dépasse



légèrement  $400 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour le métal pur et l'on aboutit à 230 avec  $\text{C}_3\text{Mn}_8$  hexagonal.

En ce qui concerne la composition du mélange gazeux, elle dépend nettement de la teneur en carbone au dessous de 2 %, il se forme une solution solide du manganèse  $\alpha$  avec le graphite. Le mélange gazeux obtenu contient de l'hydrogène et un gaz carboné constitué par du méthane pur. Le volume se réduit à  $350 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Quand on arrive au voisinage de la concentration de 5,18 % correspondant à  $\text{CMn}_4$ , les gaz dégagés contiennent en plus du méthane, l'homologue supérieur et de très faibles quantités de dérivés éthyléniques. Le volume par gramme s'abaisse à  $315 \text{ cm}^3$ . On trouve ensuite, jusqu'à 6 % de carbone, des solutions solides de  $\text{CMn}_4$  avec C qui produisent une proportion très faible d'homologues de l'éthane (0,1 % évalués en propane).

Pour les teneurs voisines de 6,79 % correspondant à  $\text{C}_2\text{Mn}_6$ , le carbure est orthorhombique, isomorphe de  $\text{CFe}_3$ . Le volume gazeux n'est plus que  $270 \text{ cm}^3$ . La proportion d'éthyléniques augmente, mais reste inférieure à 1 %. Les homologues des carbures saturés correspondent à une proportion d'éthane inférieure à 10 % et moins de 2 % de propane.

Les mêmes caractéristiques se rencontrent pour le dérivé  $\text{C}_2\text{Mn}_6$  de forme hexagonale. Ce composé prend naissance dans des conditions variables. Ainsi, on a trouvé des monocristaux de ce corps dans un produit à 2,3 % de carbone, mais aussi à partir de mélanges dont la teneur initiale peut atteindre 10 %; dans tous ces cas, il s'agit de mélanges avec d'autres carbures : solution solide du manganèse  $\alpha$ ,  $\text{C}_2\text{Mn}_6$  orthorhombique,  $\text{C}_3\text{Mn}_8$  triclinique ou hexagonal. Ce carbure  $\text{C}_2\text{Mn}_6$  hexagonal paraît appartenir à une série instable.

Les deux composés  $\text{C}_3\text{Mn}_8$  conduisent à des gaz avec des teneurs légèrement plus élevées pour les éthyléniques (0,7 à 1,4) et surtout avec les homologues de l'éthane qui dépassent 2 % et atteignent parfois 4. Les volumes gazeux diminuent encore, en particulier pour la forme hexagonale.

(<sup>1</sup>) WESTGREN, *Jernkondorets Annaler*, 1933, p. 501; 118, 1935, p. 231; JACOBSON et WESTGREN, *J. Physik. Chem.*, B. 20, 1933, p. 362.

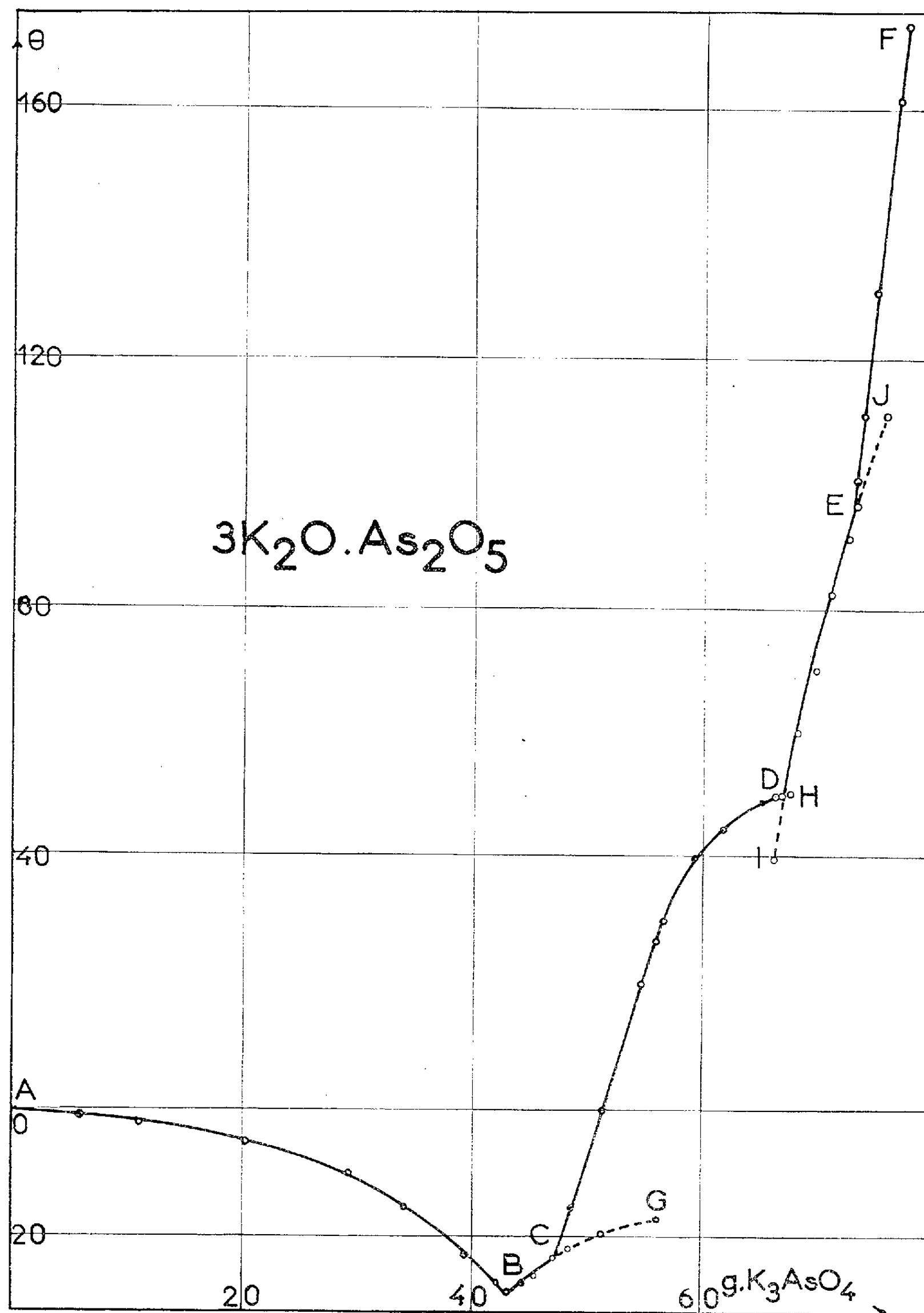
(<sup>2</sup>) M. PICON et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 569.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la solubilité de l'orthoarséniate tripotassique.*

Note (\*) de M. CYRILLE DUC-MAUGÉ, présentée par M. Georges Chaudron.

L'établissement du diagramme d'équilibre des arsénates de potassium à 20° nous a permis de caractériser les sels suivants : arséniate pentapotassique, orthoarséniate tripotassique, bipotassique et monopotassique, biarséniate monopotassique et triarséniate monopotassique (<sup>1</sup>).

Seuls les orthoarséniates tri-, bi- et monopotassiques sont solubles, les autres composés étant hydrolysables. Pour préciser les limites de stabilité des différents hydrates de ces sels, nous avons établi leurs courbes de





solubilité. La présente étude se rapporte à l'orthoarséniate tripotassique. Le système  $\text{AsO}_4\text{K}_3\text{—H}_2\text{O}$  a été exploré dans tout l'intervalle de température accessible aux mesures, à la pression atmosphérique.

La courbe I représentant la variation de la solubilité, exprimée en grammes de sel anhydre dans 100 g de solution, en fonction de la température, comprend cinq branches correspondant respectivement aux solides suivants :

La glace (AB), les hydrates de  $\text{AsO}_4\text{K}_3$ , à 10 (ou 11)  $\text{H}_2\text{O}$  (BC), 7  $\text{H}_2\text{O}$  (CD), 3  $\text{H}_2\text{O}$  (DE) et  $\text{H}_2\text{O}$  (EF). Les cinq branches se raccordent par le point cryohydratique B et les trois points de transition C, D et E, dont les caractéristiques sont les suivantes :

Phases solides.		Tempé- rature (° C.).	$\text{AsO}_4\text{K}_3$ (g dans 100 g de solution).
Point cryohydratique B...	Glace- $\text{AsO}_4\text{K}_3$ , 10 (11) $\text{H}_2\text{O}$	—29	43,2
Point de transition C.....	$\text{AsO}_4\text{K}_3$ , 10 (11) $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{AsO}_4\text{K}_3$ , 7 $\text{H}_2\text{O}$	—23	46,9
»        »        D.....	$\text{AsO}_4\text{K}_3$ , 7 $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{AsO}_4\text{K}_3$ , 3 $\text{H}_2\text{O}$	50,3	66,8
»        »        E.....	$\text{AsO}_4\text{K}_3$ , 3 $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{AsO}_4\text{K}_3$ , $\text{H}_2\text{O}$	98	73,1

Le point cryohydratique B se trouve à une température relativement basse et la solubilité y est déjà très élevée. L'hydrate stable est alors à 10 ou 11 mol d'eau sans qu'il soit possible de le préciser. Sa solubilité croît très rapidement dans le petit domaine qui le concerne (—29 à —23°), mais en faux-équilibre, nous avons pu obtenir sa fusion dans son eau de cristallisation à une température voisine de —17° (point G).

L'heptahydrate a un grand domaine et il est stable presque jusqu'à son point de fusion (50°,5, point H). Au-delà, nous avons caractérisé le trihydrate qu'on peut maintenir en faux-équilibre (point I, 65,61% en  $\text{AsO}_4\text{K}_3$ ) de 40 jusqu'à 110° (point J, 75,7 % en  $\text{AsO}_4\text{K}_3$ ). Le dernier hydrate isolé est le monohydrate dont la solution saturée bout à 171° pour une teneur en  $\text{AsO}_4\text{K}_3$  de 77,7 %.

Au cours de ce travail, nous n'avons pas caractérisé le sel anhydre.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de confirmer ces résultats par l'étude systématique de la déshydratation du sel stable à 20°, c'est-à-dire l'heptahydrate, soit par l'action conjuguée du vide et de la chaleur, soit par une méthode tensiométrique permettant de suivre la pression de vapeur d'eau au cours de la déshydratation. Cette méthode moins brutale que l'emploi du vide peut éviter que certains hydrates échappent à nos recherches. Nous avons utilisé le tensiomètre décrit par Menzel et Sieg<sup>(2)</sup> en opérant à des températures telles que la pression de vapeur d'eau du corps étudié soit de 10 mm de mercure ce qui rend l'exécution de la méthode assez rapide. Nous avons ainsi trouvé les mêmes hydrates et le sel anhydre.

Sous vide, l'heptahydrate perd 4 mol d'eau à 20° et se transforme en trihydrate qui, dès 50° et plus rapidement à 70°, donne le monohydrate; à cette dernière température, la déshydratation se poursuit lentement et l'on arrive finalement au sel anhydre.

A 45°, sous une pression de vapeur d'eau de 10 mm de mercure, l'heptahydrate se transforme en trihydrate qui, à 80°, dans les mêmes conditions, fournit nettement le monohydrate. Enfin, à 140°, ce dernier conduit au sel anhydre. Signalons qu'à 80° la tension de vapeur du monohydrate n'est déjà plus négligeable (1 à 2 mm de mercure).

*En résumé*, nous avons caractérisé par diverses méthodes les quatre hydrates suivants de l'orthoarséniate tripotassique : 10 (ou 11), 7,3 et 1 H<sub>2</sub>O et le sel anhydre.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(<sup>1</sup>) H. GUÉRIN et C. DUC-MAUGÉ, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2409; P. MATTRAT, C. DUC-MAUGÉ et H. GUÉRIN, Communication à la Société Chimique, Nancy, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 249.

(<sup>2</sup>) *Z. Electrochem.*, 1932, p. 283.

(Laboratoire de Chimie minérale industrielle,  
Faculté des Sciences, Nancy.)

#### CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la pyrolyse des arsénites alcalino-terreux.*

Note (\*) de M<sup>lle</sup> JEANNINE MASSON et M. HENRI GUÉRIN, présentée par M. Georges Chaudron.

La plupart des auteurs qui ont travaillé sur les arsénites alcalino-terreux ont signalé que ces sels se décomposaient au rouge avec formation d'arséniate et libération d'arsenic. Il convient toutefois de noter que ces observations, y comprises celles de E. R. Rushton (<sup>1</sup>) relatives à des travaux méthodiques plus récents, ont porté sur des sels non exactement définis, les arsénites alcalino-terreux étant difficiles à préparer. L'établissement des diagrammes d'équilibre des arsénites alcalino-terreux à 20 et à 60° (<sup>2</sup>) nous ayant permis de préciser les conditions de préparation de sels purs caractérisés par les rapports moléculaires MeO/As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suivants : 0,66, 1, 1,5 et 2 pour le baryum, 1 et 2 pour le calcium et le strontium, il était intéressant de procéder à l'étude systématique de la pyrolyse de ces sels.

Ainsi que nous l'avons souligné précédemment (<sup>2</sup>), les arsénites tribasiques n'avaient pu être isolés au cours de ces recherches, tout se passant comme s'ils étaient hydrolysables; l'un d'entre nous (<sup>3</sup>) ayant toutefois montré que les composés 3BaO.As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 3SrO.As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pouvaient être préparés par réduction des arséniates correspondants par l'hydrogène, nous avons pu étendre cette étude à ces composés.

Nous avons procédé à la pyrolyse systématique de ces divers sels en cherchant à déterminer pour chacun d'eux, d'une part, le seuil de leur décomposition dans le vide, dans des conditions de chauffe bien précisées, d'autre part, les produits auxquels conduit une transformation complète à une certaine température.

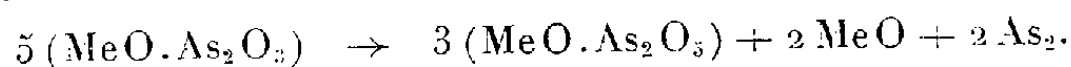
Sels étudiés.	Seuil de décomposition (°C.).	Produits obtenus à la température de 950-1000°.	Sublimat obtenu.
$3\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \dots\dots$	1000	Arséniate tribarytique + arsénite (non décomp.) + excès de BaO	As
$2\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \dots\dots$	500	Arséniate tribarytique + arsénite tribarytique + excès de BaO	As + traces $\text{As}_2\text{O}_3$
$3\text{BaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 \dots\dots$	420	Arséniate tribarytique	As + $\text{As}_2\text{O}_3$ dans un rapport moléculaire : $2\text{As}/\text{As}_2\text{O}_3 = 1,98$
$\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \dots\dots$	420	» »	<i>id.</i> = 0,51
$2\text{BaO} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 \dots\dots$	400	» »	<i>id.</i> = 0,22
$3\text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \dots\dots$	1000-1050	Arséniate tristrontique + arsénite tristrontique (non décomposé) + excès de SrO	As
$2\text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \dots\dots$	600	Arséniate tristrontique + arsénite tristrontique + excès de SrO	As en grande proportion
$\text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \dots\dots$	500	Arséniate tristrontique	As + $\text{As}_2\text{O}_3$ dans un rapport moléculaire : $2\text{As}/\text{As}_2\text{O}_3 = 0,48-0,53$
$2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \dots\dots$	700	Arséniate tricalcique + arsénite tricalcique + excès de CaO	As en grande quantité
$\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \dots\dots$	500	<i>id.</i>	As + $\text{As}_2\text{O}_3$

Comme le montre le tableau, les arsénites commencent généralement à se décomposer à une température d'autant plus basse qu'ils sont caractérisés par un rapport  $\text{MeO}/\text{As}_2\text{O}_3$  plus faible et pour des sels ayant un même rapport, qu'on passe du calcium au strontium et au baryum.

Au-dessus des températures indiquées comme seuils de décomposition, il se produit des transformations assez rapides et apparemment complexes du fait de la superposition de plusieurs phénomènes :

1. une dissociation des arsénites avec libération de  $\text{As}_2\text{O}_3$  et formation d'un sel plus basique rappelant la pyrolyse des arséniates (<sup>4</sup>);

2. une oxydo-réduction ou dismutation de l'arsénite avec formation simultanée d'arsenic et d'arséniate conformément au schéma



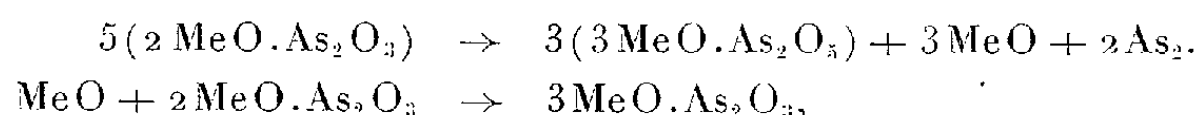
3. des réactions en phase solide entre l'oxyde libéré et l'arsénite formé ou même entre les arsénites présents comme nous avons pu le prouver en chauffant ensemble des arsénites bibasiques et de l'oxyde ou des mélanges d'arsénites mono- et bibasiques.

En nous basant, d'une part, sur la composition des produits résultant de pyrolyses progressives, opérées à diverses températures ainsi que sur la nature des sublimats obtenus et, d'autre part, sur le fait qu'il n'y a aucun dégagement gazeux et que les réactions s'opèrent à des températures auxquelles les méta- et pyroarsénites éventuellement formés ne seraient pas décomposables, nous pensons pouvoir interpréter les phénomènes observés de la façon suivante :

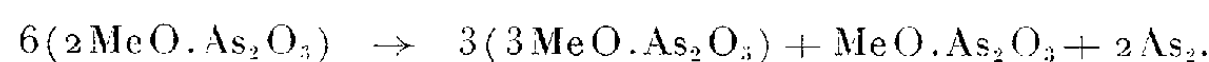
1. Les arsénites tribarytique et tristrontique, relativement stables, ne se décomposent lentement qu'au-dessus de 1000° en subissant une réaction de dismutation selon



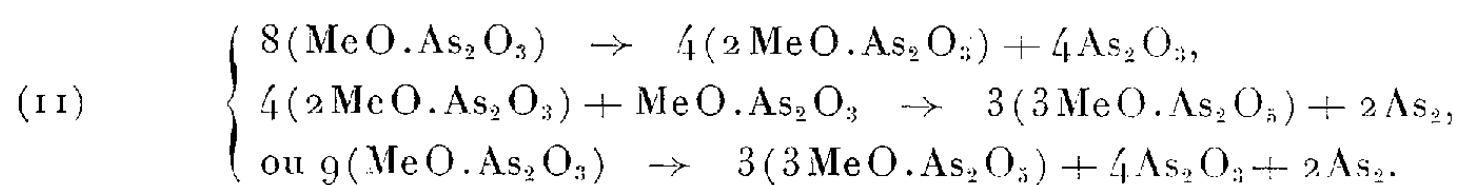
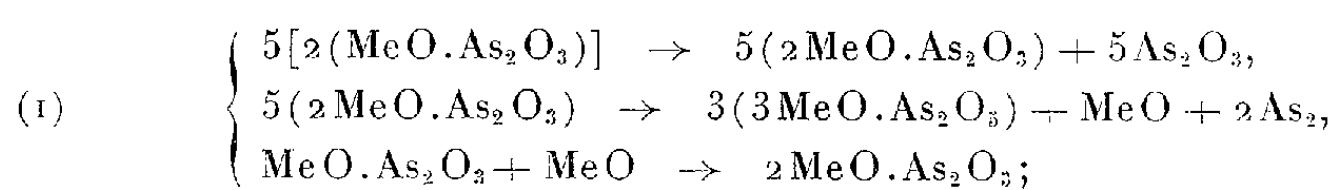
2° La pyrolyse des arsénites bibasiques se manifeste vers 500-550° pour le sel de baryum, 600-650° pour celui de strontium et 700° pour le calcium; elle consiste encore en une dismutation avec libération d'oxyde qui réagit avec le sel bibasique en donnant de l'arsénite tribasique, stable jusqu'à 1000° :



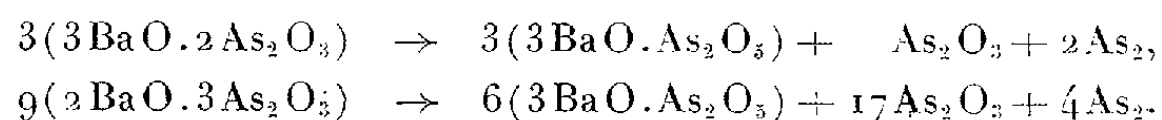
tout se passant comme si



3° Entre 400 et 500°, les arsénites monobasiques commencent à se dissocier avec libération d'anhydride arsénieux et formation d'arsénite bibasique lequel subit soit seul, soit simultanément avec l'arsénite monobasique non transformé, une dismutation conduisant à l'arséniate tribasique.



4° Le biarsénite tribarytique et le triarsénite bibarytique se dissocient en arsénite plus basique qui subit une dismutation conduisant à la formation d'un arséniate tribasique :



*En résumé*, les phénomènes apparemment complexes de la pyrolyse des arsénites s'expliqueraient ainsi :

Les arsénites dont le rapport moléculaire  $\text{MeO}/\text{As}_2\text{O}_3$  est inférieur à 2 se dissocient sous l'action de la chaleur en arsénites plus basiques qui subissent une dismutation avec formation d'arsenic et d'arséniate.

Les arsénites bibasiques ne subissent pratiquement pas de dissociation mais une oxydo-réduction avec formation d'arsenic et d'arséniate et simultanément libération d'oxyde basique, lequel réagit sur l'arsénite non décomposé pour former de l'arsénite tribasique, stable jusqu'aux environs de  $1000^\circ$ .

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(<sup>1</sup>) *J. Phys. Chem.*, **36**, 1932, p. 1772-1780.

(<sup>2</sup>) H. GUÉRIN et M<sup>lle</sup> J. MASSON, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1588; **229**, 1949, p. 125

(<sup>3</sup>) H. GUÉRIN, *Bull. Soc. Chim.*, **4**, 1937, p. 1885; *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 1163.

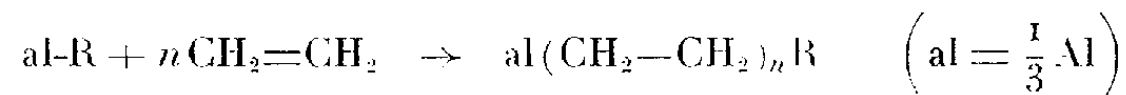
(<sup>4</sup>) H. GUÉRIN, *Bull. Soc. Chim.*, **4**, 1937, p. 1472; *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 1133; **202**, 1936, p. 225.

(Laboratoire de Chimie minérale industrielle,  
Faculté des Sciences, Nancy.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le mécanisme de la polymérisation de l'éthylène d'après Ziegler*. Note (\*) de M. **MARC JULIA**, présentée par M. Marcel Delépine.

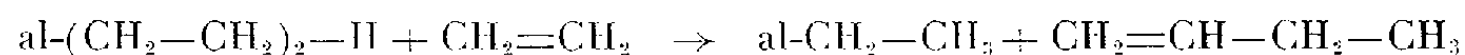
Des mécanismes sont proposés pour les diverses réactions des oléfines avec les dérivés organoaluminiques.

On sait (<sup>1</sup>) que les organoaluminiques peuvent polymériser les oléfines à la pression ordinaire (réaction de croissance). Le poids moléculaire des polymères



est toutefois limité. La présence d'halogénures de titane provoque une polymérisation beaucoup plus poussée. G. Natta (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>) considère que la grande stéréosélectivité de la réaction de croissance qui donne des polymères de haute cristallinité exclut un mécanisme radicalaire et il envisage un mécanisme anionique. Sir Robert Robinson (<sup>4</sup>) a récemment attiré l'attention sur l'importance de la lacune électronique portée par l'atome d'aluminium.

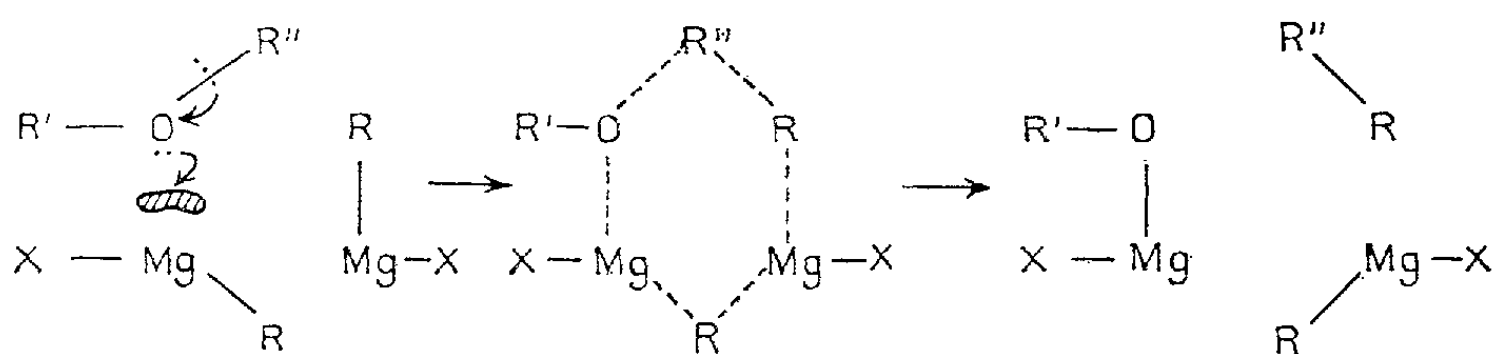
En présence de traces de nickel la réaction prend une tout autre direction et l'on obtient, par exemple, à partir de l'éthylène du butène-1 par une réaction dite de remplacement encore inexpliquée.



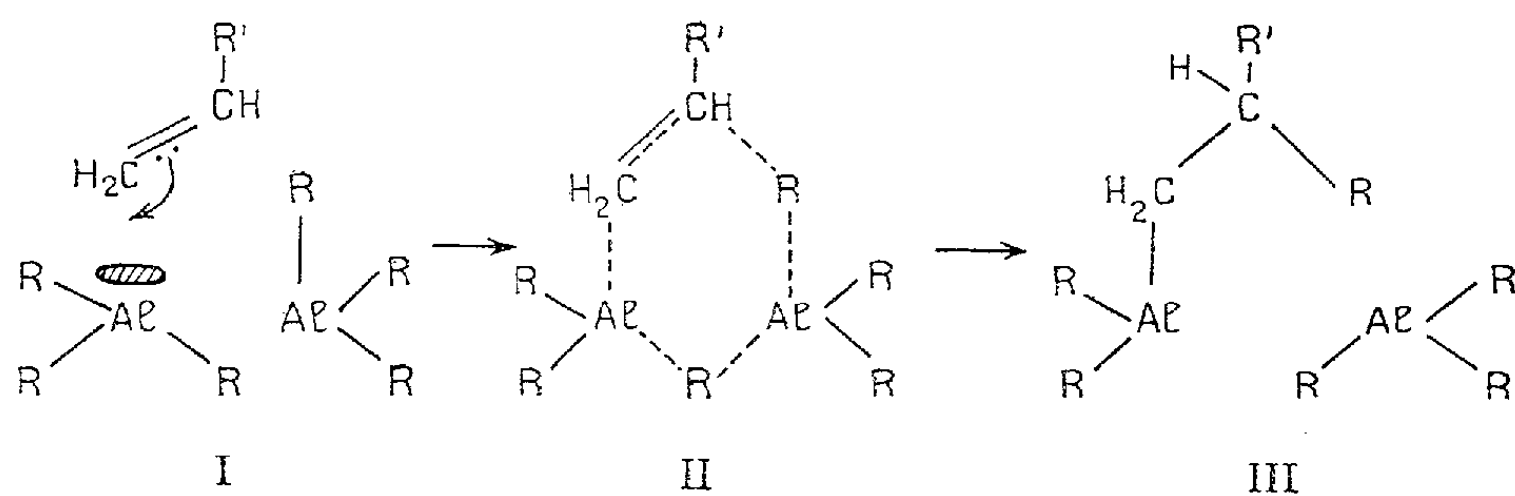
1. *Réaction de croissance*. — La grande stéréosélectivité de la réaction peut difficilement être assurée par un mécanisme ionique simple mettant en jeu une

molécule d'aluminique par molécule d'oléfine. Mais, si l'on considère que les organo-aluminiques sont dimérisés à l'état pur<sup>(5)</sup>  $(\text{CH}_3)_2\text{Al} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \text{Al}(\text{CH}_3)_2$ , en une structure pontée, on en déduit un mécanisme *concerté* mettant en jeu *deux atomes de métal* pour une molécule d'oléfine entrant en réaction.

Une réaction très différente en apparence a déjà été interprétée par l'action concertée de deux molécules d'un organo-métallique : il s'agit de la coupure des éthers par les magnésiens que M. S. Kharash et O. Reinmuth<sup>(6)</sup> formulent.

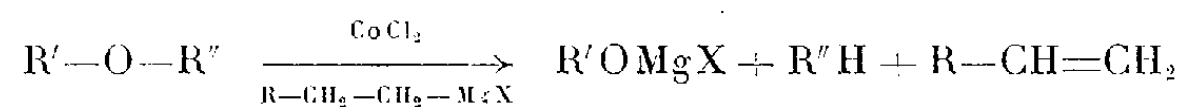


En remplaçant le magnésien par un aluminique, où le métal présente une lacune électronique analogue, et l'éther par une oléfine, où la liaison  $\pi$  jouera le rôle de la liaison  $\text{O}-\text{R}''$ , on arrive au mécanisme concerté suivant :

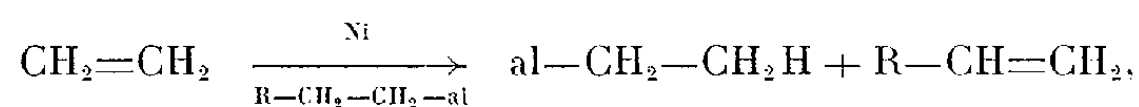


La molécule d'oléfine est ainsi intercalée à la faveur du passage d'une chaîne d'un atome d'aluminium à un autre. Le processus peut naturellement être appliqué de nouveau aux produits obtenus (III) et la polymérisation se poursuivra. Ce mécanisme demandera beaucoup moins d'énergie que l'interposition d'une molécule d'oléfine entre un seul atome d'aluminium et une chaîne. D'autre part une oléfine  $\text{R}'-\text{CH}=\text{CH}_2$  ou  $\text{R}'\text{R}''\text{C}=\text{CH}_2$  devra s'attacher à l'aluminium par son extrémité  $\text{CH}_2$  nucléophile. L'oxydation des composés organoaluminiques obtenus après qu'un certain nombre de molécules auront été intercalées donnera donc des alcools primaires comme le montre l'expérience. Enfin le reste R de l'aluminique initial se retrouvera au bout de la chaîne.

2. *Réaction de remplacement.* — En présence de sels métalliques, les magnésiens réagissent sur les éthers d'une façon toute différente<sup>(6)</sup>; la réaction est radicalaire; le radical  $R^\bullet$  séparé du métal se stabilise par perte d'un atome  $H^\bullet$  en  $\alpha$  pour donner l'oléfine correspondante; l'atome d'hydrogène coupe alors la liaison  $O-R''$  :



En transposant comme ci-dessus, la coupure de la liaison  $OR''$  avec fixation de  $MgX$  et  $H$  devient l'addition de  $al$  et  $H$  sur l'oléfine :



ce qui est exactement la réaction de remplacement. Une autre coupure envisagée par Natta<sup>(3)</sup> avec formation d'un hydrure métallique s'interprète facilement par l'attaque directe du radical aluminique par l'atome d'hydrogène.

Les organoaluminiques polymérisent l'éthylène d'après la première réaction, mais au fur et à mesure que les chaînes croissent l'empêchement stérique augmente et diminue son efficacité. La deuxième réaction, est beaucoup moins sensible à l'empêchement stérique, aussi prédomine-t-elle à partir d'une certaine longueur de chaîne, d'où la limitation de celle-ci. L'addition de nickel la ferait prédominer dès le départ c'est « l'effet nickel » de Ziegler.

3. L'influence des *halogénures de titane* est plus obscure. La supériorité de  $Cl_3Ti$  sur  $Cl_4Ti$  fait penser qu'il se forme des organotitaniques du titane trivalent, analogues aux aluminiques, et qui seraient peut-être plus aptes (du fait de leurs angles valentiels par exemple) à entrer dans l'état de transition (II) de la réaction de croissance. Des dérivés organiques du titane tétravalent n'auraient plus la lacune électronique essentielle. Une autre action possible est la suppression des réactions radicalaires de coupures de chaîne : soit directement car si des métaux ( $Ni$ ,  $Co$ ) peuvent les provoquer, d'autres métaux peuvent peut-être les supprimer; soit indirectement en empoisonnant des traces de nickel : on sait en effet que des métaux lourds peuvent empoisonner les catalyseurs d'hydrogénation.

Toutefois, même en supposant l'absence complète des réactions de coupure, l'empêchement stérique suffirait à limiter la croissance des chaînes si le titane n'avait pas également une action stérique. La nécessité de garder dans le système  $AlR_3-Cl_4Ti$  la phase solide précipitée pour observer « l'effet titane » en fait une véritable catalyse hétérogène. Les molécules de réactifs étant adsorbées à la surface du solide, les six atomes  $C-C$ ,  $Al-C$  et  $Al-C$ , maintenus dans un plan, entreront beaucoup plus facilement dans l'état de transition (II) que s'ils jouissent d'une complète liberté de mouvement.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(<sup>1</sup>) K. ZIEGLER, *Angew. Chem.*, **67**, 1955, p. 541; et p. 185 dans A. R. Tonn, *Perspectives in Organic Chemistry*, Interscience Publishers, Londres, 1956.

(<sup>2</sup>) *Die Makromolekulare chemie*, **16**, 1955, n° 3, p. 213.

(<sup>3</sup>) G. NATTA et coll., *Chimica e Industria*, **38**, 1956, n° 2, p. 124.

(<sup>4</sup>) *Chemical Age*, **74**, 1956, p. 997.

(<sup>5</sup>) G. E. COATES, *Quart. Rev.*, **4**, 1950, p. 228; voir aussi H. C. BROWN, P. F. STEHLE et P. A. TIERNEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1957, p. 2020.

(<sup>6</sup>) *Grignard reactions of non metallic substances*, Prentice Hall, New-York, 1954, p. 1022.

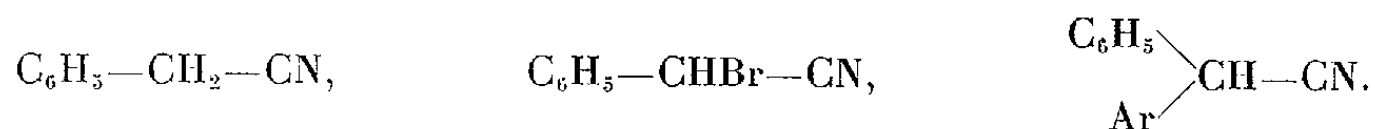
CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode de synthèse générale des acétonitriles trisub-*

*stitués de la formule générale* 
$$\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{CN} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$$
 Note de M. JOSEPH HOCH

et M<sup>lle</sup> MARIE LECOCQ, présentée par M. Marcel Delépine.

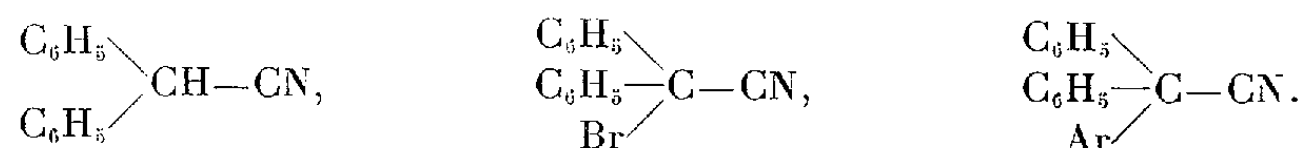
Les cyanures de benzyle mono-alcoylés se broment facilement et l'on peut échanger le brome ainsi introduit contre un radical aryl, conduisant aux triarylacétonitriles avec de bons rendements.

Dans une précédente Note (<sup>1</sup>), un de nous deux a montré qu'il était possible de bromer en  $\alpha$  le cyanure de benzyle et, sans isoler ce produit particulièrement lacrymogène, d'échanger le brome ainsi fixé contre un noyau aromatique.



Depuis, cette synthèse avait été reprise par *Organic Synthesis* (<sup>2</sup>) et était devenue une méthode classique.

Il avait été montré au cours de ce travail que non seulement le cyanure de benzyle pouvait se prêter à la réaction précitée, mais également le diphenylacétonitrile qui conduit dans ces conditions à des triarylacétonitriles avec de bons rendements :



Cependant, cette méthode n'avait pas été appliquée aux alcoylcyanures de benzyle de la formule générale



Les acétonitriles trisubstitués que l'on pouvait obtenir de cette manière étaient des produits encore peu connus et difficilement accessibles; étant des matières premières précieuses pour d'autres synthèses, il était intéressant de tenter de les préparer en bromant les  $\alpha$ -alcoylcyanures de benzyle et en échangeant le brome contre un noyau aromatique.



L'expérience a montré que ce procédé donne, en général, les résultats attendus, avec la plupart du temps de bons rendements.

Dans la présente Note, nous décrirons les résultats que nous avons obtenus en condensant les alcoylcyanures de benzyle bromés avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

Le mode opératoire est le suivant : dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on place une molécule d'alcoylcyanure de benzyle (préparé par la méthode classique) et l'on y fait tomber quelques gouttes de brome; on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que ce dernier soit complètement décoloré. Ensuite, à l'aide de l'ampoule à brome, on fait tomber dans le nitrile maintenu à 90-100° une molécule de brome. Lorsque tout le brome est introduit, on continue le chauffage jusqu'à ce qu'il n'y ait plus dégagement d'acide bromhydrique. Puis, sans isoler le bromure formé, on le dilue dans le même ballon avec 5 à 6 mol de benzène anhydre déthioféné; et l'on ajoute à cette solution maintenue à 75° environ 1 mole 1/4 de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé, par petites quantités.

L'acide bromhydrique se dégage régulièrement. Quand tout le chlorure d'aluminium est introduit, on continue le chauffage jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'acide bromhydrique. On laisse refroidir et l'on verse le mélange sur de la glace pilée à laquelle on a ajouté de l'acide chlorhydrique concentré. On décante la solution benzénique et l'on épuise la solution aqueuse plusieurs fois avec de petites quantités de benzène. Contrairement à ce qui se passe avec le cyanure de benzyle bromé, traité dans ces conditions, il n'y a pas formation de résines en quantité notable. Ensuite, on lave les solutions benzéniques réunies avec du carbonate de sodium, on sèche sur sulfate de soude, on filtre, on chasse le benzène, et l'on fractionne l'huile qui reste sous pression réduite.

Les acétonitriles trisubstitués ainsi obtenus sont la plupart du temps liquides. Pour les caractériser nous les avons saponifiés en amides en les chauffant au reflux avec cinq fois leur poids de mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide acétique cristallisable (1-1).

	É et F (°C.).	Rdt (%).	Amide.	F de l'amide (°C.).
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CN} \dots\dots\dots \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	É <sub>13</sub> 174-175	69	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CONH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	102-103
R = CH <sub>3</sub> —(C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N).....	—	—	R = CH <sub>3</sub> —(C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> ON)	—
R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —(C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N).....	É <sub>17,18</sub> 189	45	R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —(C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> ON)	102-103
R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —(C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N).....	É <sub>20</sub> 201	70	R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —(C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> ON)	101-102
R = (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—(C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N).	F 58-59	60	R = (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —(C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> ON)	57-58
R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —(C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> N).....	É <sub>15</sub> 198-200	60	R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —(C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> ON)	78-79
R = <i>i</i> .C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —(C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> N)....	F 30	36	R = <i>i</i> .C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —(C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> ON)	84-85
R = <i>n</i> .C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> —(C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> N)...	F 42-43	50	R = <i>n</i> .C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> —(C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> ON)	75-76
R = C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> —(C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N) cyclohexyl.....	F 112-113	52	R = C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> —(C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> ON)	116-118

Les amides ainsi obtenus, généralement avec de mauvais rendements, sont des produits bien cristallisables, ayant des points de fusion nets, et qui sont

faciles à analyser. Le tableau ci-dessus rend compte des synthèses que nous avons effectuées dans ce domaine et des rendements que nous avons obtenus :

Tous les produits ont été analysés.

(<sup>1</sup>) HOCH, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 770.

(<sup>2</sup>) *Organic Synthesis*, 3 vol. Coll., p. 347.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des échangeurs cyanés dans la condensation des aldéhydes aliphatiques, soit sur eux-mêmes, soit avec le furfural*. Note de MM. **GEORGES DURR** et **RENÉ L. FARHI**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, les auteurs donnent les résultats obtenus dans la condensation de quelques aldéhydes aliphatiques, en présence d'échangeurs cyanés, et essaient d'interpréter le comportement de l'échangeur.

Dans une Note précédente (<sup>1</sup>), nous avons étudié sommairement, la réaction de benzoïnation réalisée avec le benzaldéhyde, le furfural et l'aldéhyde anisique en présence d'échangeur cyané.

Poursuivant cette étude, nous avons étudié l'action des échangeurs cyanés sur quelques aldéhydes aliphatiques et sur le mélange furfural-butanal. Nous donnons ici le résultat de nos observations.

L'échangeur employé est l'« amberlite IRA-400 » (basique fort) saturé de CN<sup>-</sup>. La saturation et la détermination de la capacité se font d'après la méthode déjà exposée (<sup>1</sup>).

ACTION DE L'ÉCHANGEUR CYANÉ SUR QUELQUES ALDÉHYDES ALIPHATIQUES. — *Acétaldéhyde*. — 50 ml de CH<sub>3</sub>CHO mélangés à 10 g d'échangeur cyané dans un ballon muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, sont agités pendant 1 h 30. Le ballon doit être refroidi dans un bain d'eau glacée, car la réaction est vive et produit un échauffement considérable, qu'il importe d'éviter. Le mélange est maintenu en réaction pendant 2 h; on filtre et le filtrat est soumis à la distillation fractionnée.

Le produit principal obtenu est un liquide visqueux dont les caractéristiques sont les suivantes : É<sub>30</sub> 84-86°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,442.

C'est de l'*acétaldol* (CH<sub>3</sub>—CHOH—CH<sub>2</sub>—CHO) mélangé d'un peu de crotonaldéhyde, provenant de sa déshydratation sous l'influence de la chaleur. Dans le ballon, il reste une petite quantité de résines (hauts polymères de l'acétaldéhyde).

*Butanal*. — La réaction se fait de la même façon, mais à 65°. On obtient comme produit principal l'éthyl-2 hexène-2 al, mélangé d'un peu de butyraldol.

A la température ambiante la réaction a lieu aussi avec un bon rendement.

*OEnanthol*. — L'action sur l'œnanthol aboutit d'une façon similaire à l'œnanthylidène-œnanthol.

ACTION DE L'ÉCHANGEUR CYANÉ SUR LE MÉLANGE FURFURAL-BUTANAL. — On fait réagir 10 g d'échangeur cyané sur un mélange de 50 ml de furfural et 50 ml de butanal à 65° pendant 2 h.

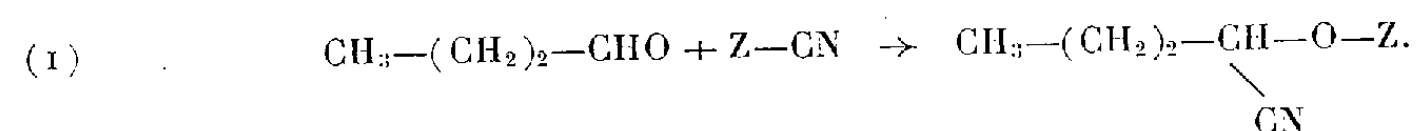
La distillation fractionnée, après séparation de l'échangeur donne comme produit principal de l' $\alpha$ -furfurylidène-butanal dont nous avons obtenu les constantes suivantes :  $E_{760}$  227-228°;  $n_D^{20}$  1,592.

On obtient aussi une très faible proportion d'éthyl-2 hexène-2 al.

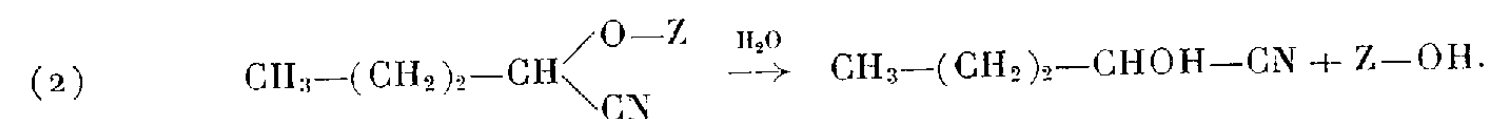
En effectuant la même réaction à la température ambiante, on obtient des résultats analogues.

COMPORTEMENT DE L'ÉCHANGEUR. — Dans toutes les réactions précédentes, la teneur de l'échangeur en ion  $CN^-$  devient sensiblement nulle en fin d'opération. Si la durée de l'opération est assez longue (2 h) et surtout à chaud, on ne retrouve plus d'ion  $CN^-$  dans le mélange liquide, soit par l'essai au bleu de Prusse, soit par l'essai au sulfocyanure. Ce phénomène assez intrigant, pourrait peut-être s'interpréter par les hypothèses suivantes :

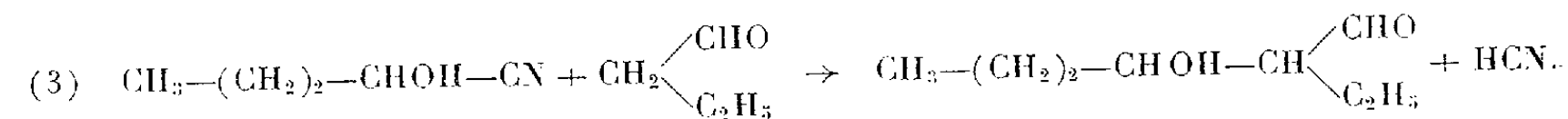
*L'échangeur cyané réagirait avec l'aldéhyde*. En désignant par  $Z-CN$  l'échangeur cyané, on aurait avec le butanal :



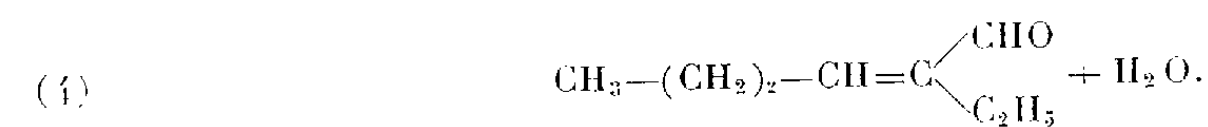
*Par hydrolyse* (l'eau provenant de l'humidité de l'échangeur et éventuellement de la réaction de crotonisation) *on obtiendrait une cyanhydrine*, l'échangeur devenant basique :



*La cyanhydrine formée réagirait sur le butanal :*



*Sous l'influence de la chaleur, il y aurait déshydratation*

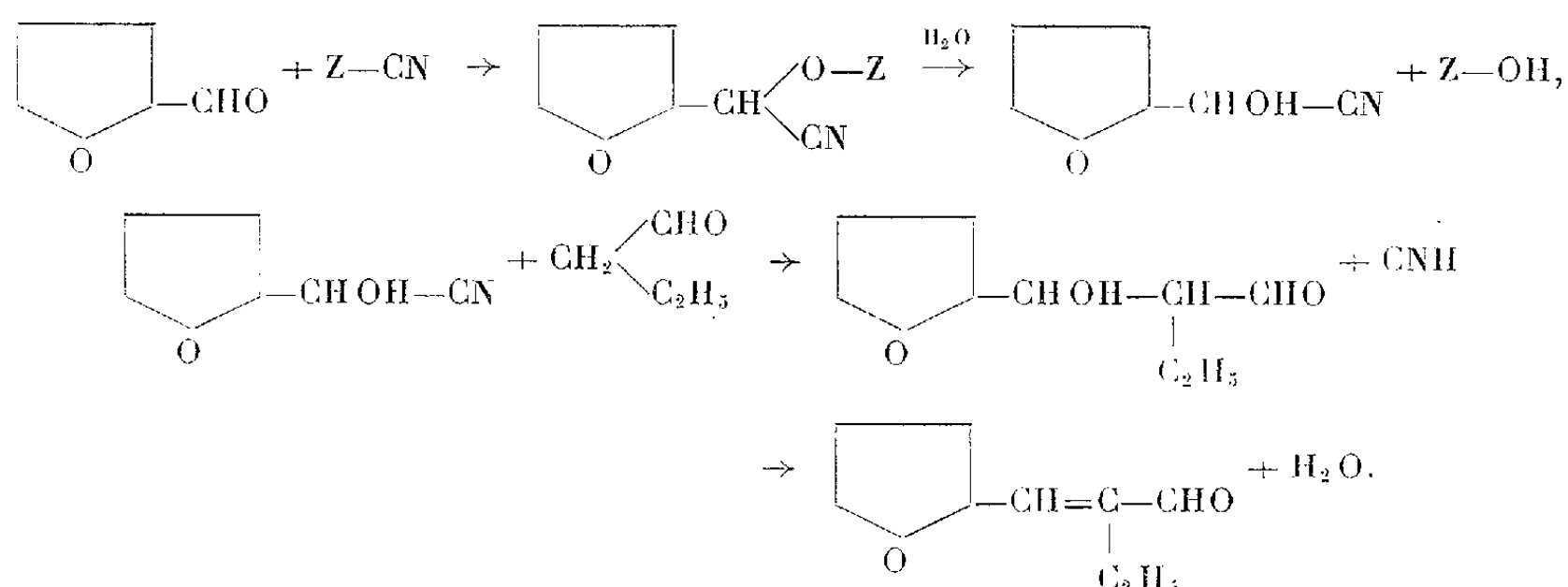


Le CNH libéré donnerait une nouvelle quantité de cyanhydrine avec le butanal et ainsi de suite. Le véritable catalyseur d'aldolisation serait donc la cyanhydrine qui disparaît peu à peu au profit de CNH, lui-même très volatil.

Nous avons pu vérifier l'exactitude des équations (3) et (4) par l'essai suivant :

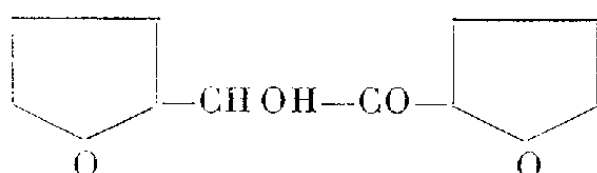
60 ml de butanal, 1 ml de cyanhydrine du butanal et 1 ml d'eau sont maintenus à 65° pendant 2 h dans un ballon muni d'un agitateur et d'un réfrigérant. La réaction au bleu de Prusse est très faible et la distillation fractionnée donne surtout de l'éthyl-2 hexène-2 al.

Dans le cas du mélange furfural-butanal, en substituant le noyau furannique au radical propyle, l'interprétation peut être schématisée de la façon suivante :



CONCLUSION. — Dans le cas des aldéhydes aliphatiques ayant de l'hydrogène en  $\alpha$  du groupement fonctionnel, la condensation en présence de l'échangeur cyané donne lieu à une réaction d'aldolisation et de crotonisation : résultats semblables à l'action des échangeurs acides ou basiques sur ces mêmes aldéhydes.

Dans le cas du mélange furfural-butanal nous nous trouvons alors en présence d'une aldolisation mixte suivie d'une crotonisation. Et il est assez remarquable de noter qu'il ne se forme pas de furoïne



comme c'est le cas avec le furfural seul en présence d'échangeurs cyanés <sup>(1)</sup>.

(1) G. DURR, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1630.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des acides 3.3'- et 3.3'.5'-iodothyroacétiques et de la 3-iodo-DL-thyronine*. Note de MM. **JEAN ROCHE**, **RAYMOND MICHEL**, **JACQUES NUNEZ** et **CLAUDE JACQUEMIN**, présentée par M. Marcel Délépine.

La synthèse de la 3-iodothyronine et de deux hormones thyroïdiennes — les 3.3'- et 3.3'.5'-iodothyronines — a été réalisée antérieurement <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>, mais les homologues acétiques de ces corps sont encore inconnus. La présente Note a pour objet de décrire leur synthèse, ainsi qu'une nouvelle préparation de la 3-iodothyronine. Les résultats analytiques ont été réunis en un tableau.

L'acide 3-iodothyroacétique a été synthétisé en cinq étapes [corps (I) à (V)], en partant de la 3-iodo-4 (4'-méthoxyphénoxy) benzaldéhyde (<sup>3</sup>). Les dérivés di- et triiodés [corps (VI) et (VII)] ont été préparés par ioduration du premier.

*Alcool 3-iodo-4 (4'-méthoxyphénoxy) benzylique (I).* — 3 g de 3-iodo-4 (4'-méthoxyphénoxy) benzaldéhyde, dissous dans 15 ml de benzène sec, sont mélangés à 7,5 g d'isopropylate d'aluminium dans 15 ml d'isopropanol sec et chauffés à 100° pendant 5 mn. On ajoute après refroidissement, 45 ml  $\text{ClH}_2\text{N}$  et 20 ml de benzène. La couche benzénique est concentrée sous vide et le résidu cristallisé dans l'éthanol à 50 % [corps (I)],

*Chlorure de 3-iodo-4 (4'-méthoxyphénoxy) benzyle (II).* — On ajoute, en 1 h, 778 mg  $\text{PCl}_5$  à une solution refroidie de 1,2 g du corps (I) dans 7 ml  $\text{CHCl}_3$  sec. Après 1 h à 20° C, on lave successivement avec de l'eau, avec une solution diluée de  $\text{CO}_3\text{NaH}$ , à nouveau avec de l'eau, puis on concentre sous vide. Le résidu est cristallisé dans l'éthanol. La distillation sous vide conduit à des cristaux blancs du corps (II).

*Cyanure de 3-iodo-4 (4'-méthoxyphénoxy) benzyle (III).* — Un mélange de 750 mg du corps (II) dissous dans 5 ml d'éthanol et de 200 mg CNK dans 0,4 ml  $\text{H}_2\text{O}$  est porté à ébullition pendant 4 h, évaporé sous vide et repris par l'eau. Le résidu est cristallisé dans  $\text{CH}_3\text{COOH}$  [corps (III)].

*Acide 3-iodo-4 (4'-méthoxyphénoxy) phénylacétique (IV).* — Un mélange de 450 mg du corps (III) dissous dans 2,5 ml de méthoxyéthanol et 1,1 ml  $\text{NaOH}$  à 30 % est porté à ébullition jusqu'à cessation du dégagement de  $\text{NH}_3$  (2-3 h). On ajoute 20 ml d'eau et l'on extrait à l'éther. Le corps (IV) cristallise à pH 5-6 ( $\text{ClH}_5\text{N}$ ) par refroidissement à 0°. On le dissout par  $\text{NH}_4\text{OH}$  (pH 11) et le reprécipite ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; pH 5).

*Acide 3-iodo-4 (4'-hydroxyphénoxy) phénylacétique (acide 3-iodothyroacétique (V)).* — 100 mg du corps (IV), 3 ml  $\text{IH}$  et 3 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  sont portés 2 mn 30 à ébullition. On refroidit par 7 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Le précipité est lavé, dissous à pH 11 ( $\text{NaOHN}$ ), précipité à pH 5 par  $\text{ClHN}$ . On recristallise le corps (V) dans  $\text{CH}_3\text{COOH}$  dilué après élimination d'un résidu insoluble.

*Acide 3-iodo-4 (4'-hydroxy-3'-iodophénoxy) phénylacétique (VI).* — Une solution à 0° de 100 mg du corps (V) dans 5 ml d'éthanol et 5 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  est additionnée lentement de 85,7 mg  $\text{I}_2$  dissous dans 2,5 ml d'éthanol. Après 1 h de repos, on concentre sous vide et dissout le résidu dans  $\text{NH}_4\text{OH}$ . La solution amenée à pH 9 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  dilué) est centrifugée, puis acidifiée à pH 5. Le corps (VI) cristallise en aiguilles blanches.

*Acide 3-iodo-4 (4'-hydroxy-3'.5'-diiodophénoxy) phénylacétique (VII).* — Une solution de 50 mg du corps (VI) dans 100 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  est additionnée lentement de 31,7 mg  $\text{I}_2$  dissous dans 10 ml d'éthanol. Après repos, on concentre sous

vide, centrifuge et amène à pH 5 par  $\text{CH}_3\text{COOH}$  dilué, ce qui provoque la précipitation du corps (VII).

Une nouvelle synthèse de la 3-iodothyronine [corps (XI)] a en outre été réalisée en quatre étapes [corps (VIII) à (XI)].

*3-nitro-4 (4'-méthoxyphénoxy) azlactone (VIII).* — Un mélange de 2,7 g de 3-nitro-4 (4'-méthoxyphénoxy) benzaldéhyde<sup>(3)</sup>, 1,27 g de N-acétylglycine, 5 g d'acétate de sodium fondu et 15 ml d'anhydride acétique est bouilli pendant 1 h 30, puis additionné d'eau froide. Le produit huileux qui se sépare cristallise à 0°. On lave à l'eau le corps (VIII), de couleur jaune, et le recristallise dans  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , puis dans l'éthanol.

*Acide 3-nitro-4 (4'-méthoxyphénoxy)  $\alpha$ -N-acétylaminocinnamique (IX).* — On porte à ébullition pendant 6 mn 2,3 g du corps (VIII) dissous dans 100 ml NaOH à 2 % dans l'éthanol à 50 %. Après filtration, on acidifie par ClH à 17 %. Le corps (IX) cristallise au refroidissement. On lave à l'eau et recristallise dans l'éthanol.

*Acide 3-amino-4 (4'-méthoxyphénoxy)  $\alpha$ -N-acétylaminocinnamique et acide 3-iodo-4 (4'-méthoxyphénoxy)  $\alpha$ -N-acétylaminocinnamique (X).* — 1,2 g du corps (IX), dissous dans 50 ml d'éthanol, est hydrogéné en présence de 5 g de nickel de Raney en suspension dans 50 ml d'éthanol et 10 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ . L'absorption d'hydrogène s'arrête pratiquement au bout de 3 h (91 % de la théorie), sans que la double liaison soit saturée. On filtre le mélange, on évapore sous vide et sous azote et dissout le résidu solide, blanc rosé, dans 4,5 ml  $\text{SO}_4\text{H}_2$  au 1/5° refroidi à 0° C. Après addition de 6 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , on diazote à — 5° par 345 mg  $(\text{NO}_2)_2\text{Ba}$  dissous dans 6 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (durée : 1 h). On agite 1 h, puis on verse le sel de diazonium dans une solution bouillante de 2,4 g IK dans 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Après refroidissement, on ajoute  $\text{SO}_3\text{NaH}$  et extrait par le benzène. On concentre sous vide la solution benzénique et le produit blanc obtenu [corps (X)] est recristallisé dans l'éthanol.

*Acide 3-iodo-4 (4'-hydroxyphénoxy)  $\alpha$ -aminopropionique ou 3-iodothyronine (XI).* — 300 mg du corps (X), additionnés de 4,5 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0,12 ml IH et 300 mg P rouge sont chauffés 1 h 30 à reflux, puis 2 h après introduction de 0,75 ml BrH à 48 %. Le mélange est refroidi, évaporé sous vide et le résidu dissous dans quelques millilitres d'eau alcalinisée par NaOH N. La solution est décolorée au charbon, filtrée et portée à pH 5 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  dilué). Après repos à 0°, le produit est lavé à l'eau, purifié par dissolution dans NaOH, centrifugation et précipitation à pH 5 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  dilué). Une purification complète du corps (XI) est réalisée par l'intermédiaire du chlorhydrate de l'ester méthylique de la 3-iodothyronine [corps (XII)].

Les données expérimentales déterminées sur les produits (I) à (XII) ont été réunies ci-après.

Composition élémentaire									
N° des corps.	Formule brute.	calculée %.			trouvée %.			F (°C).	Rdt (%).
		C.	H.	I.	C.	H.	I.		
(I).....	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> I	47,45	3,67	—	47,58	3,70	—	70	75
(II).....	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> ICl	44,92	3,20	—	44,36	3,44	—	64	62
(III) (*)....	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> NI	49,31	3,28	34,79	49,47	3,55	31,40	78	60
(IV).....	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> I	—	—	32,80	—	—	31,70	115	74
(V).....	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> I	—	—	34,30	—	—	33,70	109	30
(VI).....	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> I <sub>2</sub>	—	—	51,40	—	—	50,50	113	50
(VII).....	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> I <sub>3</sub>	—	—	62,20	—	—	62,20	220	50
(VIII).....	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	61,29	3,95	—	60,38	4,08	—	196	100
(IX).....	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub>	58,06	4,30	—	57,85	4,57	—	198	100
(X).....	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> NI	47,68	3,75	28,03	48,2	3,70	27,90	165	30
(XI).....	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> NI	45,12	3,53	31,82	44,7	3,93	31,80	239	72
(XII).....	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> NI	—	—	28,70	—	—	29,70	101	—

(\*) N %, calculé, 3,83; trouvé, 3,76.

(<sup>1</sup>) J. ROCHE, R. MICHEL et W. WOLF, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 597.

(<sup>2</sup>) C. L. GEMMILL, J. J. ANDERSON et A. BURGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2434.

(<sup>3</sup>) J. ROCHE, R. MICHEL, J. NUNEZ et C. JACQUEMIN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1507.

(Laboratoire de Biochimie générale et comparée, Collège de France, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la généralisation de la corrélation de Hammett à la série thiophénique*. Note de MM. **JEAN TIROUFLET** et **JEAN-PAUL CHANE**, présentée par M. Marcel Delépine.

Synthèse de thiophénoates de méthyle substitués et de nitro-5 thiophénecarboxamides-2. Cinétique de l'hydrolyse des thiophénoates et étude polarographique des thiophènealdéhydes substitués.

La détermination des incréments polarographiques des nitrothiophènes substitués nous a déjà conduits (<sup>1</sup>) à envisager l'extension de la corrélation de Hammett à la série thiophénique. Cette possibilité est confirmée par les travaux récents de Eiji Imoto (<sup>2</sup>) et il apparaît que les valeurs de  $\rho$  et  $\sigma$  en série thiophénique restent voisines de celles observées en série benzénique. Cette double égalité peut être prévue facilement en assimilant l'hétéroatome à un substituant et en appliquant la règle d'additivité (<sup>3</sup>). Mais elle reste approchée et il faut s'attendre à trouver des exceptions importantes car on sait qualitativement que les composés halogénés, acétaminés et hydroxylés du thiophène se différencient nettement de leurs isologues benzéniques. Nous indiquons ici les résultats obtenus pour deux nouvelles séries.

*Hydrolyse alcaline des thiophénoates de méthyle*. — La synthèse des esters nécessaires à cette étude a été réalisée en partant de l'acide nitro-5 thiophène-

carboxylique-2 (<sup>4</sup>) L'ester méthylique correspondant est réduit en amino-5 thiophénoate-2 de méthyle ( $C_6H_7O_2NS$ ), F 81° par l'amalgame d'aluminium. Par acylation de l'aminogène on obtient l'acétamino-6 thiophénoate-2 de méthyle ( $C_8H_9O_3NS$ ), F 172° et le benzamino-5 thiophéonate-2 de méthyle ( $C_{13}H_{11}O_3NS$ ), F 192°. L'acétamino-5 thiophénoïque-2 ( $C_7H_7O_3NS$ ) préparé par saponification de l'ester fond à 272°. Au cours de ces recherches nous avons, en outre, préparé quelques amides du nitro-5 thiophénoïque-2 :

Amine condensée	Produits de condensation.	
	Formule.	F (°C).
Méthyl-4 amino-2 thiazole.....	$C_9H_7O_3N_3S_2$	260-262
Nitro-5 amino-2 thiazole.....	$C_8H_4O_3N_4S_2$	218
Méthyl-3 amino-2 pyridine.....	$C_{11}H_9O_3N_3S$	222-224
Méthyl-4 amino-2 pyridine.....	$C_{11}H_9O_3N_3S$	208

Pour préparer l'ester chloré, on soumet tout d'abord le chloro-2 thiophène à la formylation selon King et Nord (<sup>5</sup>). L'oxime du chloro-5 thiophènealdéhyde-2, traitée par l'anhydride acétique, donne surtout le chloro-5 cyano-2 thiophène ( $C_5H_2NSCl$ ), F 15° et un peu de chloro-5 thiophénecarboxamide-2 ( $C_5H_4ONSCl$ ), F 177°. L'acide chloré obtenu par hydrolyse du nitrile est estérifié en chloro-5 thiophénoate-2 de méthyle ( $C_6H_5O_2SCl$ ), F 15°.

Les mesures cinétiques ont été faites en milieu hydroalcoolique (85 % d'alcool) à 25° ( $c = M/100$  en soude et en ester). On trouvera ci-après les valeurs obtenues ( $k_x$  en  $\text{mol g/l. s}^{-1}$ ) :

Substituant....	H.	$NO_2-4.$	$NO_2-5.$	$Cl-5.$	$NH_2-5.$	$NHCOCH_3-5.$	$NHCOC_6H_5-5.$
$10^4 k_x$ .....	5,1	780	2 600	27	0,83	< 0,15	< 0,03
$\text{Log } \frac{k_x}{k_H}$ .....	0	2,18	2,71	0,72	-0,79		

Si l'on excepte les trois dernières colonnes la variation de  $k_x$  est convenablement représentée par la relation :  $\log k_x/k_H = \rho \cdot \sigma_x$  (avec  $\rho = 3,22$ ), le  $\sigma_x$  ayant même valeur qu'en série aromatique. Par contre la constante pour  $NH_2-5$  s'écarte déjà des valeurs prévues et les valeurs obtenues, dans les mêmes conditions, pour les groupes acylamino sont nettement aberrantes. Les résultats trouvés en série aromatique (<sup>6</sup>) laisseraient en effet prévoir des  $k_x$  beaucoup plus grands pour  $NHCOCH_3-5$  et  $NHCOC_6H_5-5$ . Nous interpréterons provisoirement ce résultat en l'attribuant à une modification de structure des groupements  $NHCOCH_3$  et  $NHCOC_6H_5$  en milieu alcalin. L'acidité de l'hydrogène du NH peut en effet être suffisante pour envisager, en milieu alcalin, la substitution partielle des groupes précédents par les formes ioniques  $-NCOCH_3$  et  $-NCO C_6H_5$  dont l'effet mésomère + M doit alors être très



élevé. Nous avons pu retrouver une manifestation de cette propriété dans l'étude polarographique des aldéhydes  $\alpha$ -thiophéniques substituées.

*Polarographie des aldéhydes  $\alpha$ -thiophéniques substitués.* Les thiophène-aldéhydes-2 substitués en 5 avec  $X = H, NHCOCH_3, Cl$  ont été polarographiés dans toutes les zones des pH. Pour  $X = H$  et  $NHCOCH_3$  les courants de diffusion et l'aspect des vagues évoluent comme en série aromatique, mais l'incrément  $\Delta E_{1/2}$  du groupement  $NHCOCH_3$  est anormalement élevé en milieu alcalin.

Nous indiquons ci-après les valeurs obtenues dans l'alcool à 10 % à 25° ( $E_{1/2}$  en volts E.C.S. en valeur absolue; *a*, première vague; *b*, deuxième vague).

pH.....	2.	4,21.		6,84.	9,11.	13.
Th.CHO-2 .....	0,99	1,13 <sup>a</sup>	1,33 <sup>b</sup>	1,31	1,40	1,40
Th.CHO-2 AcNH-5.....	0,99	1,15 <sup>a</sup>	1,34 <sup>b</sup>	1,31	1,40	1,58

La variation d'incrément aux pH alcalins s'interprète normalement dans l'hypothèse développée ci-dessus. Pour  $X = Cl$  la vague normale de l'aldéhyde est précédée par une vague (sensiblement 2F) que l'on peut attribuer à l'halogène. Ce phénomène se retrouve pour le chloro-5 acétyl-2 thiophène. L'incrément normal apporté par le substituant CHO ne peut expliquer un tel déplacement de la vague du chlore, et nous avons vérifié d'autre part qu'il ne s'observe pas pour le *p*-chlorobenzaldéhyde. Ce comportement différencie à nouveau benzène et thiophène et rappelle les résultats observés en série aliphatique (<sup>7</sup>). Ces différentes anomalies rendent impossible une vérification précise de la corrélation de Hammett sur cette série.

Il apparaît donc que l'extension de la corrélation de Hammett en série thiophénique, possible dans la majorité des cas, doit être envisagée avec prudence. Mais, toute déviation à cette règle peut fournir des renseignements intéressants sur le caractère particulier du thiophène. L'aldéhyde acétamidée a été préparée par action de la diméthylformamide sur l'acétamido-2 thiophène (<sup>8</sup>).

(<sup>1</sup>) J. TIROUFLET et J. P. CHANE, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 500.

(<sup>2</sup>) E. IMOTO, Y. OTSUJI et T. HIRAI, *J. Chem. Soc. Japan*, 1956, p. 804; E. IMOTO, R. MOTOYAMA et H. KAKIUCHI, *Bull. of Naniwa University*, A, 3, 1955, p. 203.

(<sup>3</sup>) J. TIROUFLET et J. P. CHANE, *Bull. Soc. Chim.*, à paraître.

(<sup>4</sup>) J. TIROUFLET et P. FOURNARI, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 61.

(<sup>5</sup>) *Journ. of Organic Chemistry*, 13, 1948, p. 635.

(<sup>6</sup>) J. TIROUFLET, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 218.

(<sup>7</sup>) P. FEDERLIN, thèse Strasbourg, 1954, p. 30.

(<sup>8</sup>) E. CAMPAIGNE et W. L. ARCHER, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 989.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les deux hydrobenzoïnes stéréoisomères dérivées du phényléthynyl-9 phényl-10 anthracène*. Note (\*) de MM. **GUY RIO** et **PIERRE-JEAN CORNU**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Obtention des deux (dihydroxy-1', 2' phényl-2' éthyl)-9 phényl-10 anthracènes diastéréoisomères, notamment à partir des deux styryl-9 phényl-10 anthracènes, par des réactions stéréospécifiques permettant de déterminer les configurations. Différences de comportement de ces diols en présence des acides.

Notre étude des migrations anionotropiques transannulaires, observées chez le diquinol correspondant à l'hydrocarbure acétylénique, I<sup>(1)</sup>, nous a conduits aux deux hydrobenzoïnes stéréoisomères, VIIIa et IXa. Des diols analogues, Xa, Xb, Xc, Xd, ont déjà été obtenus<sup>(2)</sup>,<sup>(3)</sup>, mais sous une seule des deux formes possibles. Ils se comportent de façon inattendue si on les traite par des acides : ils subissent notamment, suivant les réactifs, soit des réactions de scission, soit des réactions de réduction. Nous n'avons pas manqué d'examiner l'influence de la configuration sur les propriétés des deux isomères, VIIIa et IXa. Nous en avons tout d'abord établi la configuration par plusieurs synthèses.

1. Un de ces diols, C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, F<sub>inst</sub> 197-198°, a été obtenu par réduction, à l'aide d'aluminohydrure de lithium, soit de la dicétone VI, soit du cétoI, VIIb correspondants<sup>(4)</sup>.

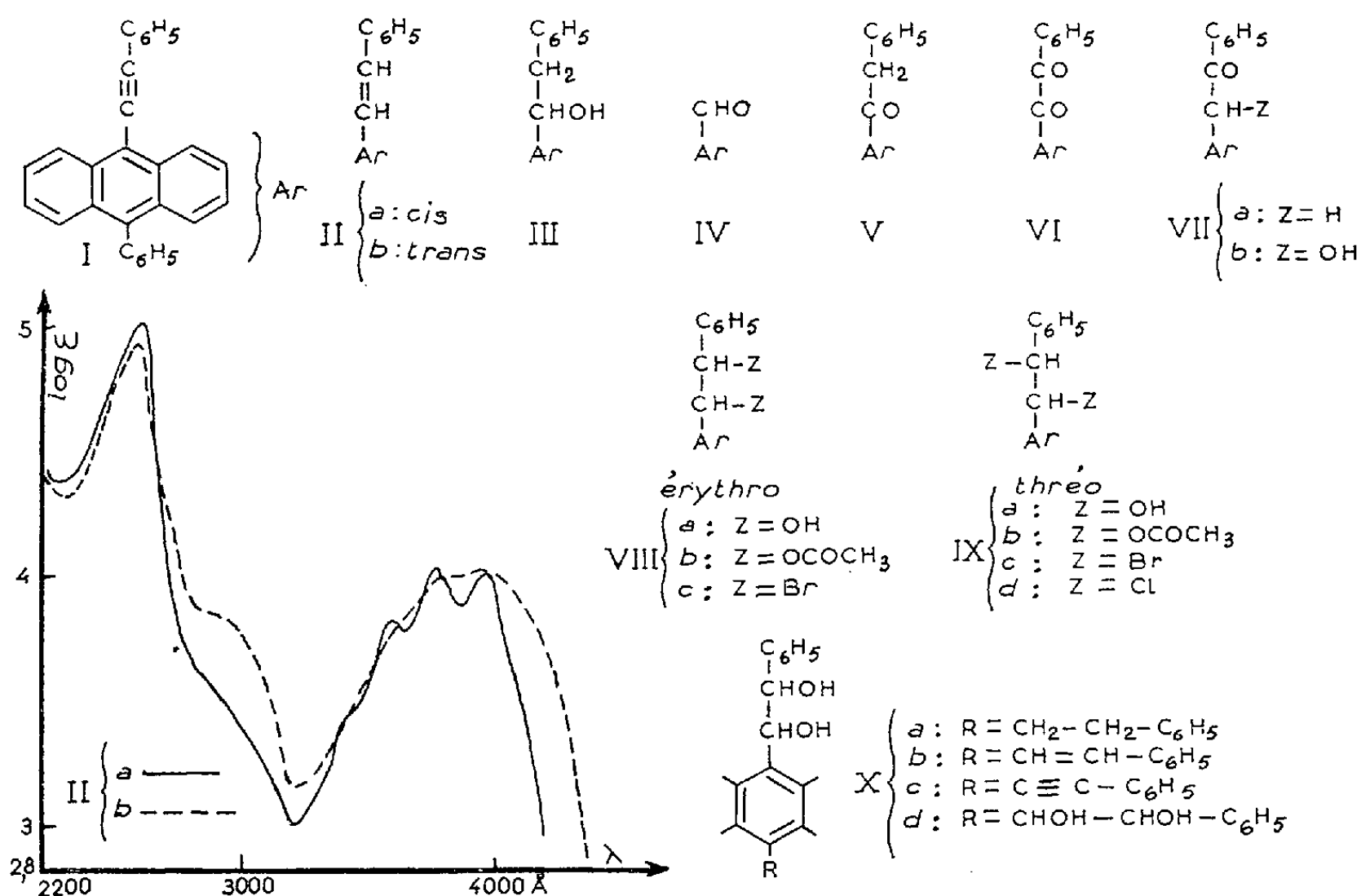
Il s'agit de la forme érythro, VIIIa<sup>(4)</sup>. Nous l'avons confirmé en utilisant deux séries de transformations partant des deux styryl-9 phényl-10 anthracènes isomères, II, que nous avons préparés.

De ces deux éthyléniques, l'isomère cis, IIa, C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>, F<sub>inst</sub> 100-101°, jaune clair, est le produit de la réduction de l'acétylénique I<sup>(5)</sup>, par le couple zinc-cuivre en milieu alcoolique, à l'abri de la lumière. Cette réaction, déjà utilisée<sup>(6)</sup>, p. 188, 191 et 218), est apparemment stéréosélective.

L'isomère trans, IIb, C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>, jaune, F<sub>inst</sub> 208-209°, provient de la déshydratation (acide acétique et halogénure alcalin) de l'alcool secondaire III, C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O, F<sub>inst</sub> 166-167°. L'origine de celui-ci est double : réduction de la cétone correspondante V<sup>(1)</sup> par AlH<sub>4</sub>Li, action du chlorure de benzylmagnésium sur le phényl-10 anthraldéhyde-9, IV<sup>(7)</sup>.

Les spectres ultraviolet et infrarouge de ces deux hydrocarbures sont caractéristiques des structures proposées ci-dessus. La configuration trans de IIb permet la coplanéité de la chaîne latérale et du noyau anthracénique<sup>(8)</sup>, (p. 191 et 240), ce qui, par effet de conjugaison, fait disparaître la structure fine de la partie du spectre ultraviolet la plus proche du visible. Au contraire, il ne peut exister une telle planéité chez l'isomère cis, IIa, et, effectivement, son spectre montre une structure fine. Dans l'infrarouge, l'isomère trans seul présente une bande bien nette, caractéristique, vers 10,35 μ (965 cm<sup>-1</sup>).

Connaissant ainsi les configurations des deux éthyléniques II, nous avons transformé ceux-ci en le diol VIIIa par les deux procédés suivants, qui permettent tous deux d'en établir la structure stéréochimique.



D'une part, la dihydroxylation de la double liaison de l'isomère cis, IIa, par le tétr oxyde d'osmium, en présence de pyridine (<sup>8</sup>), a fourni directement ce diol, par une réaction considérée comme une addition cis (cis  $\rightarrow$  érythro).

Pour l'isomère trans, d'autre part, nous avons utilisé une série de réactions dont la stéréospécificité est connue. La bromuration, par le brome en solution sulfocarbonique (addition trans : trans  $\rightarrow$  érythro) a donné le dibromure érythro, VIIIc,  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Br}_2$ ,  $F_{\text{inst}} 187-189^\circ$  (bloc d'or). La transformation de ce dibromure en diacétate érythro, VIIIb,  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_4$ ,  $F_{\text{inst}} 208-209^\circ$ , a été réalisée par un chauffage prolongé de VIIIc avec de l'acétate de potassium en solution acétique anhydre. La rétention de la configuration, lors de transformations analogues de dibromures en diacétates (avec de l'acétate d'argent en milieu anhydre), a été démontrée (<sup>9</sup>). Le diol VIIIa fut finalement obtenu par saponification du diester VIIIb (potasse en solution dans le méthanol), réaction qui ne peut causer aucune inversion de configuration.

2. Le deuxième isomère du diol, IXa, donc thréo,  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ,  $F_{\text{inst}} 178-179^\circ$ , a été préparé à partir des éthyléniques II par les mêmes procédés que précédemment, mais en inversant les matières premières.

Cette fois, c'est l'isomère trans qui a été soumis à la dihydroxylation directe par le tétr oxyde d'osmium, et qui a bien donné le diol IXa.

A partir de l'hydrocarbure cis, la série de réactions, utilisées plus haut pour le trans, nous a fourni successivement le dibromure thréo, IXc,  $C_{28}H_{20}Br_2$ ,  $F_{inst} 197-199^\circ$  (bloc d'or), puis le diacétate thréo, IXb,  $C_{32}H_{20}O_4$ ,  $F_{inst} 223-224^\circ$ , et enfin le diol IXa.

3. Les deux diols VIIIa et IXa sont tous deux facilement scindés par l'acide periodique, en milieu acétique à température ordinaire, en phényl-10 anthraldéhyde-9, IV. Par contre, ils se comportent de manières assez différentes dans leurs autres réactions.

Comme les diols X, qui sont vraisemblablement érythro puisque formés par réduction de dicétones à l'aide de  $AlH_4Li$ , l'isomère érythro, VIIIa, subit la scission hydrolytique en l'aldéhyde IV, sous l'influence de l'acide acétique pur, ou contenant ClK (à chaud), ou ClH (à température ordinaire).

L'isomère thréo, IXa, ne donne l'aldéhyde IV qu'avec la solution acétique de ClK. L'acide acétique pur et le mélange acide acétique-acide chlorhydrique estérifient le diol, sans inversion de configuration. Le premier réactif donne le diacétate IXb. Le second fournit le dichlorure IXd,  $C_{28}H_{20}Cl_2$ ,  $F_{inst} 204-206^\circ$  (bloc d'or), qui a été transformé en diacétate IXb par l'acétate de potassium.

L'acide acétique contenant de l'iodure de potassium, réactif à propriétés réductrices, transforme les deux diols en des mélanges des deux mêmes composés, qui sont : le styryl-9 phényl-10 anthracène trans, IIb, formé par réduction (apparemment avec inversion dans un cas), et le phénacyl-9 phényl-10 anthracène VIIa<sup>(1)</sup>, produit par déshydratation. Les proportions de ces deux corps varient avec la nature du diol. Le diol érythro subit surtout la réduction : 50 à 70 % (15 à 20 % dans le cas du thréo). Quant à la déshydratation, elle se produit plutôt avec l'isomère thréo : 30 à 50 % (2 à 20 % avec l'érythro).

La configuration stéréochimique a donc une grande influence sur le déroulement de ces transformations. Il est à noter que nous n'avons pas observé de migration hydrobenzoïnique; pour des diols plus simples que les nôtres, le résultat de cette migration ne semble pas dépendre de la configuration initiale<sup>(10)</sup>.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(1) G. RIO et P.-J. CORNU, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 523.

(2) G. RIO et A. RANJON, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1471.

(3) G. RIO et B. SILLION, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 623.

(4) Voir notamment : L. W. TREVOY et W. G. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1675; D. J. CRAM et F. A. ABD ELHAFAZ, *ibid.*, 74, 1952, p. 5828.

(5) C. DUFRAISSE et A. BOUTERON, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 931.

(6) G. RIO, *Ann. Chim.*, [12], 9, 1954, p. 182 à 255.

(7) P. L. JULIAN, W. COLE, G. DIEMER et J. G. SCHAFER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2058.

(8) R. CRIEGEE, B. MARCHAND et H. WANNOWIUS, *Liebigs Ann.*, 550, 1942, p. 99.

(9) S. WINSTEIN et R. E. BUCKLES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2780.

(10) M. TIFFENEAU, in V. GRIGNARD, *Traité de chimie organique*, 6, p. 171 et 186.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déshydratation des alcools mésodihydroanthracéniques. Les dihydro-9.10 anthryl-9 carbinols tertiaires. Un cas d'élimination suivant la règle d'Hofmann.* Note (\*) de MM. **JEAN RIGAUDY** et **KHA-VANG-THANG**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les dihydro-9.10 anthryl-9 carbinols tertiaires se déshydratent normalement en alcoylidène-dihydroanthracènes (C=C en méso, au maximum de substitution) lorsqu'ils portent des restes de même nature, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ou CH<sub>3</sub>, et, d'une manière inattendue, en alcoylényl-dihydroanthracènes (C=C en chaîne latérale, au minimum de substitution) lorsqu'ils portent des restes mixtes, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> et CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

D'après les résultats obtenus jusqu'à présent <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>, il paraissait établi que la déshydratation des alcools tertiaires mésodihydroanthracéniques, II, aboutissait aux alcoylidène-dihydroanthracènes, III. Toutefois, des observations nouvelles, non encore publiées, effectuées sur certains acides dérivés des alcools II nous ont amenés à reprendre d'une manière plus systématique l'étude de cette réaction.

Les alcools II ont été préparés par condensation des organomagnésiens soit sur l'ester I(Z=OCH<sub>3</sub>), soit sur la cétone I(Z=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). L'alcool diphenylé, IIb, avait déjà été obtenu ainsi <sup>(1)</sup> mais une difficulté spéciale s'est présentée avec les alcools portant des restes aliphatiques : leur faible tendance à la cristallisation.

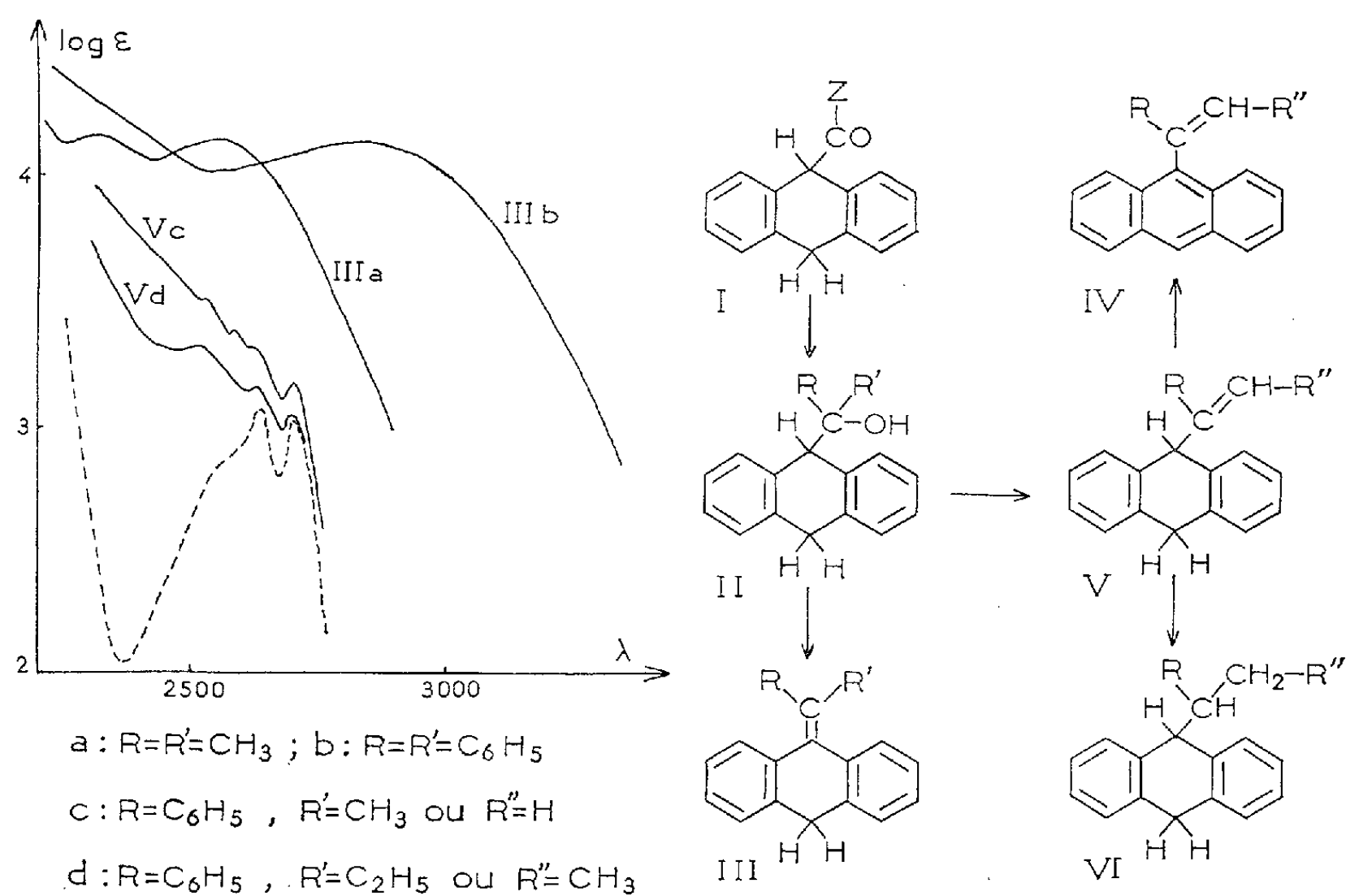
De la même manière que les alcools secondaires de la série <sup>(3)</sup> [voir aussi <sup>(2)</sup>], les alcools II subissent intégralement la coupure en dihydro-9.10 anthracène et cétone R—CO—R' par chauffage au reflux dans KOH isoamylique moléculaire. Par contre, ils se déshydratent facilement, à température ordinaire, sous l'action de SO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> en solution à 10 % dans CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H et nous avons vérifié, par chromatographie, qu'il ne se formait dans chaque cas qu'un seul hydrocarbure éthylénique (Rdt 80 % environ).

Alcools de départ.			Hydrocarbures obtenus.		
Constitutions.	Formules brutes.	F <sub>inst</sub> (°C).	Constitutions.	Formules brutes.	F <sub>inst</sub> (°C).
II {	a..... C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O	70,5-71	III {	a..... C <sub>17</sub> H <sub>16</sub>	101
	b <sup>(1)</sup> ... C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> O	171-172		b <sup>(1)</sup> ... C <sub>27</sub> H <sub>20</sub>	258
	c..... C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O	79-80	V {	c..... C <sub>22</sub> H <sub>18</sub>	89
	d <sup>(*)</sup> ... C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> O	Non isolé		d <sup>(*)</sup> ... C <sub>23</sub> H <sub>20</sub>	59

(\*) Avec C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr la condensation sur I(Z=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) s'accompagnait d'un certain pourcentage de réduction, et, en déshydratant directement la résine formée, on obtenait Vd en mélange avec l'acétate du phényl dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol (alcool secondaire), F<sub>inst</sub> 159° <sup>(2)</sup>. On séparait les deux composés par chromatographie.

L'examen des spectres ultraviolets des hydrocarbures obtenus (*figure*) révélait, dès l'abord, une différence imprévue entre eux ; en effet, alors que les

spectres des hydrocarbures provenant d'alcools à restes de même nature, II *a* ou II *b*, étaient en accord avec la structure III, ceux des hydrocarbures provenant d'alcools à restes mixtes, II *c* ou II *d*, présentaient deux bandes de mêmes longueurs d'onde que celles du dihydro-9.10 anthracène (courbe en tirets) et traduisaient une diminution de l'effet de conjugaison par rapport aux précédents. Cette remarque conduisait à envisager pour les deux derniers hydrocarbures la structure V, résultant d'une élimination d'eau dans le sens voulu par la règle d'Hofmann [voir (<sup>4</sup>)].



Il nous a paru indispensable de confirmer ces vues par ozonolyse ; toutefois, l'application de cette méthode est ici compliquée du fait de la nature dihydroanthracénique des hydrocarbures et de leurs produits de scission, qui se manifeste par des oxydations ou des décompositions inattendues. Ainsi, à partir de III *a*, nous avons trouvé, à côté de l'acétone (53 %), les produits d'oxydation de l'anthrone, anthraquinone et dianthrone, plutôt que l'anthrone elle-même. Avec les hydrocarbures V, nous avons pu caractériser :

à partir de V *c*, 50 % de I ( $Z=C_6H_5$ ) et 25 % de HCHO ;  
 à partir de V *d*, 73 % de I ( $Z=C_6H_5$ ) et 71 % de  $CH_3CHO$  ;  
 mais, dans le cas de V *c*, le rendement en I ( $Z=C_6H_5$ ) peut se trouver fortement diminué par la formation d'anthracène (18 à 50 %).

La différence de constitution entre les hydrocarbures obtenus se manifestait en outre dans leurs aptitudes différentes à subir une déshydrogénation par action de la benzoquinone au reflux du xylène (<sup>5</sup>), seuls les hydrocarbures V

étant transformés en hydrocarbures anthracéniques IV dont la structure se trouvait indépendamment vérifiée par les spectres ultraviolets :

- ( $\alpha$ -phénylvinyl)-9 anthracène, IVc,  $C_{22}H_{16}$ ,  $F_{inst} 95^\circ$ ;
- ( $\alpha$ -phénylpropényl)-9 anthracène, IVd,  $C_{23}H_{18}$ ,  $F_{inst} 163^\circ$  puis  $173^\circ$ .

La singularité des déshydratations qui donnent naissance aux hydrocarbures V nous incitait à ne négliger aucune preuve supplémentaire de leur structure; c'est pourquoi, ayant remarqué que l'hydrocarbure Vc était le seul à posséder une double liaison terminale, nous avons cherché à vérifier si ce caractère spécial se traduisait bien par une facilité particulière d'hydrogénation catalytique au Ni Raney <sup>(\*)</sup>. Effectivement, cet hydrocarbure fixe en quelques minutes, dans les conditions normales, une molécule d'hydrogène pour donner l'( $\alpha$ -phényléthyl)-9 dihydro-9.10 anthracène, VIc,  $C_{22}H_{20}$ ,  $F_{inst} 53^\circ$ ; tous les autres, au contraire, demandent plusieurs heures pour fixer la même quantité d'hydrogène et ne conduisent qu'à des mélanges. La comparaison des spectres infrarouges des hydrocarbures Vc et VIc ne laissait aucun doute sur le remplacement d'un groupe  $=CH_2$  dans le premier par un  $-CH_3$  dans le second <sup>(7)</sup>.

D'après ces résultats, la stabilité de l'oléfine V paraît donc l'emporter sur celle de l'oléfine III dans les cas c et d où l'on a des restes mixtes. La raison doit, sans doute, en être recherchée dans les conformations relatives de ces deux structures. En fait, la construction des modèles montre bien que dans la structure V la double liaison latérale peut se trouver dans le plan du phényle en position de conjugaison maximum, alors que dans la structure III, aucune coplanéité n'est possible entre la double liaison et le phényle d'une part ou entre la double liaison et les noyaux latéraux du dihydroanthracène d'autre part, du fait de la forme « en papillon » de cette molécule <sup>(8)</sup>.

Il était indiqué de rechercher si les hydrocarbures V ne se formaient pas par isomérisation en milieu acide des hydrocarbures III correspondants. La déshydratation de l'alcool IIc en hydrocarbure Vc sous l'action de  $SOCl_2$  en pyridine, méthode reconnue pour limiter les risques d'isomérisation, nous permet de penser qu'il n'en est rien. Il semble par suite justifié de considérer ces déshydratations en hydrocarbures V comme des éliminations obéissant à la règle d'Hofmann.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(1) P. L. JULIAN, W. COLE et T. F. WOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 1935, p. 2512; C. D. NENITZESCU, I. GAVAT et D. COCORA, *Ber.*, **72**, 1939, p. 820.

(2) J. RIGAUDY et J. M. FARTHOUCAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 1268.

(3) J. RIGAUDY et P. TARDIEU, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 2939.

(4) H. C. BROWN et I. MORITANI, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 3607.

(5) G. HUGEL et M. LERER, *Bull. Soc. Chim.*, [4], **33**, 1933, p. 1497.

(6) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, [5], **7**, 1940, p. 308.

(7) Les spectres infrarouges seront reproduits dans une publication ultérieure.

(8) A. H. BECKETT et B. A. MULLEY, *Chemistry and Industry*, 1955, p. 146.

MINÉRALOGIE. — *La francevillite, nouveau minéral uranifère*. Note (\*) de M. GEORGES BRANCHE, M<sup>lle</sup> MARIE-EDITH ROBERT, MM. FRANCIS CHANTRET, BERNARD MORIGNAT et ROBERT POUGET, transmise par M. Francis Perrin.

Les auteurs déterminent les caractéristiques physiques et la composition chimique d'un nouveau minéral uranifère, auquel ils donnent le nom de *francevillite*. C'est un vanadate hydraté d'uranium et de baryum, trouvé en Afrique Équatoriale française. Généralement, une partie importante du baryum est remplacée par du plomb.

Les vanadates uranifères actuellement connus <sup>(1)</sup> sont : la carnotite,  $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot nH_2O$  ; la tyuyamunite  $CaO \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot nH_2O$  ; la senglérile  $2CuO \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 7H_2O$  ; l'uvanite  $2UO_3 \cdot 3V_2O_5 \cdot 15H_2O$  ; la rauvite  $CaO \cdot 2UO_3 \cdot 6V_2O_5 \cdot 2OH_2O$  ; et la ferghanite  $U_3(VO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Les formules de ces trois derniers minéraux sont incertaines.

Seuls, les deux premiers constituent des minerais exploités. En France et dans l'Union française, les vanadates d'uranium n'ont jusqu'ici été trouvés qu'en très faibles quantités. Ils comprennent la carnotite, la tyuyamunite et la senglérile. Récemment, une mission de prospection du Commissariat à l'Energie atomique, sous la direction de M. Lecomte, a découvert une minéralisation uranifère dans la région de Franceville (A. E. F.).

Les premières analyses que nous avons effectuées au laboratoire nous ont montré qu'il s'agissait d'un minéral nouveau, un vanadate hydraté d'uranium, de baryum et de plomb que nous proposons de dénommer *francevillite*.

Un seul échantillon, d'origine métropolitaine, a été trouvé exempt de plomb (analyse microchimique de M. Agrinier).

Ce minéral se trouve dans des grès, soit en placages de cristaux de plusieurs millimètres d'épaisseur, soit sous forme de filonnets cryptocristallins atteignant 1 cm de puissance, soit enfin en imprégnations, ce qui est le cas le plus fréquent. Rarement on trouve de la vanadinite dans l'axe des filonnets.

La francevillite appartient au système orthorhombique. Elle possède un clivage parfait (001), avec des angles  $a$  et  $b$  de 104 et 76°. Les faces (111), et surtout (100) et (010) sont rares.

Densité de la francevillite plombifère : 4,55 ; dureté : 3.

Optiquement, la francevillite est un biaxe négatif. Les indices de réfraction ont pour valeurs :

Francevillite typique (sans Pb).

$$\begin{aligned} \alpha &= 1,750 \pm 0,010 \\ \beta &= 1,910 \pm 0,005 \\ \gamma &= 1,945 \pm 0,005 \\ 2V \text{ (calculé)} &= 46 \pm 2^\circ \end{aligned}$$

Francevillite plombière.

$$\begin{aligned} \alpha &= 1,785 \pm 0,005 \\ \beta &= 1,952 \pm 0,005 \\ \gamma &= 2,002 \pm 0,005 \\ 2V \text{ (calculé)} &= 53 \pm 1^\circ \\ 2V \text{ (mesuré)} &= 52 \pm 1^\circ \end{aligned}$$

Orientation optique (*fig. 1*) :  $X = c$ ,  $Y = b$ ,  $Z = a$ .



Les cristaux sont pléochroïques avec X incolore, Y et Z jaunes. Le minéral n'est pas fluorescent en ultraviolet.

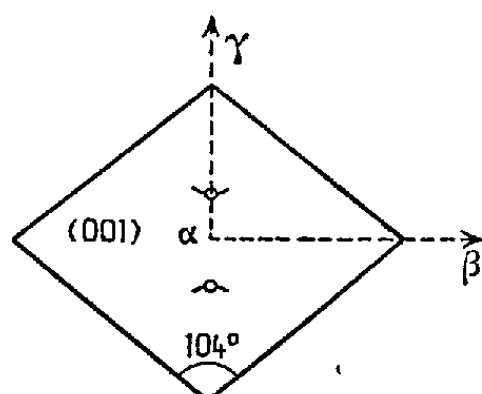


Fig. 1.

Les diagrammes de poudre obtenus aux Rayons X ( $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ) montrent une certaine analogie avec ceux de la métatyuyamunite <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>.

$d(\text{\AA})$ .	I.	$d(\text{\AA})$ .	I.	$d(\text{\AA})$ .	I.	$d(\text{\AA})$ .	I.
8,30.....	10	2,76.....	2	1,86.....	3	1,493.....	2
5,16.....	3	2,57.....	6	1,81.....	1	1,482.....	1
4,17.....	6	2,44.....	1	1,76.....	1	1,432.....	1
3,76.....	3	2,32.....	1	1,72.....	1	1,326.....	1
3,51.....	1	2,22.....	1	1,67.....	1	1,142.....	1
3,27.....	4	2,10.....	5	1,64.....	1	1,075.....	1
3,21.....	3	2,01.....	4	1,60.....	1	1,043.....	1
2,98.....	8	1,96.....	2	1,55.....	1	1,032.....	1

Les courbes thermopondérales enregistrées montrent que la perte en eau est très rapide entre 65 et 225° où elle atteint 7,8 % (*fig. 2*). Cependant, on n'obtient un poids constant qu'à partir de 520°, avec une perte de 8,7 %. L'isotherme à 225° pendant 3 h donne une perte de poids de 8,6 %. Après un isotherme à 520° pendant 1 h, le minéral laissé à l'atmosphère du laboratoire reprend au bout d'une vingtaine d'heures la presque totalité de son eau (perte par rapport au début de l'expérience : 0,5 %). Les diagrammes de poudre obtenus aux rayons X ne montrent pas de différence entre le minéral normal et celui qui a été chauffé à 520°.

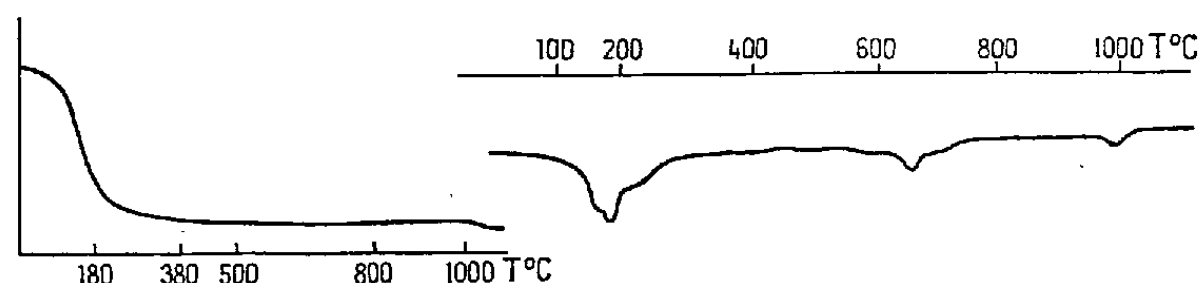


Fig. 2.

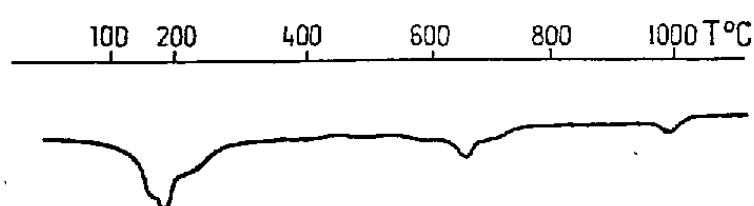


Fig. 3.

La courbe d'analyse thermique différentielle (*fig. 3*) met en évidence la perte d'eau d'interposition correspondant à la courbe thermopondérale, ainsi que deux réactions endothermiques à 680 et 990°.

Le tableau ci-dessous donne les résultats des analyses chimiques après élimination des impuretés composées en moyenne de 0,2 % de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,1 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La quantité trop faible de francevillite exempte de Pb n'a pas permis d'en faire l'analyse quantitative.

	I.	II.	III.	IV.	V.
$\text{UO}_3$ .....	55,5	54,9	55,0	55,4	56,0
$\text{V}_2\text{O}_5$ .....	17,5	17,6	17,8	17,5	17,9
$\text{BaO}$ .....	9,8	10,1	10,2	10,3	10,0
$\text{PbO}$ .....	7,2	7,5	7,5	7,4	7,3
$\text{H}_2\text{O}$ .....	8,7	8,7	8,7	8,7	8,8
	<hr/> 98,7	<hr/> 98,8	<hr/> 99,2	<hr/> 99,3	<hr/> 100,0

I. Francevillite pulvérulente en filon. — II. Cristaux en placage. — III. Cristaux subparallèles séparés des précédents par une pellicule d'oxyde de fer. — IV. Francevillite en imprégnation du grès. — V. Composition théorique pour  $2\text{BaO} \cdot \text{PbO} \cdot (\text{UO}_3)_2 \cdot (\text{V}_2\text{O}_5)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ .

Le minéral de Franceville a donc pour formule  $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ou  $(\text{Ba}, \text{Pb})(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , avec  $\text{BaO} : \text{PbO} = 2 : 1$ .

Les rayons ioniques de Ba et de Pb sont voisins :  $\text{Ba}^{2+} = 1,43 \text{ kX}$ ;  $\text{Pb}^{2+} = 1,32 \text{ kX}$ . Bien que le rapport  $\text{BaO}/\text{PbO}$  soit constant dans tous les échantillons que nous avons analysés, il est possible de trouver dans d'autres gisements de la francevillite plombifère avec un rapport  $\text{BaO}/\text{PbO}$  supérieur à 1, mais différent de 2/1, ce qui pourrait suggérer l'existence d'une série continue entre la francevillite  $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  et un vanadate hydraté d'uranium et de plomb,  $\text{Pb}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , avec dans les deux cas  $n > 5$ .

La présence de cinq molécules d'eau suggère que les échantillons analysés correspondent à une variété méta, par comparaison avec la métatyuyamunite, ce qui serait en accord avec la valeur relativement faible de  $d(001)$  trouvée aux rayons X.

Les analyses spectrographiques effectuées sur de nombreux prélèvements ont montré une composition constante en oligoéléments. Entre 400 et 600 p. p. m. on trouve K; entre 200 et 400 p. p. m., Ca et Sn; entre 100 et 200, Mo. Enfin, Ti, Mn et Cu sont à des teneurs voisines de 50 p. p. m. Le nombre d'oligoéléments est donc assez faible, comme la plupart des minéraux uranifères de néoformation.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(<sup>1</sup>) J. CHERVET et G. BRANCHE, *Sciences de la terre*, 3, n° 122, 1955.

(<sup>2</sup>) T. W. STERN, L. R. STIEFF, H. N. GIRHARD et R. MEYROWITZ, *Amer. Miner.*, 41, 1956, p. 187-201.

(<sup>3</sup>) C. FRONDEL, D. RISKA et J. W. FRONDEL, *Geological Survey*, Bulletin 1036 G, 1956, p. 122.

MINÉRALOGIE. — *Sur la présence de huntite dans une grotte de l'Hérault (la Clamouse)*. Note de M. **GUY BARON**, M<sup>lles</sup> **SIMONNE CAILLÈRE**, **RAYMONDE LAGRANGE** et **THÉRÈSE POBEGUIN**, présentée par M. Charles Mauguin.

Dans la grotte de la Clamouse (Hérault), le montmilch recueilli est un carbonate double anhydre de Ca et Mg, de formule  $(\text{CO}_3)_2\text{Mg}_2\text{Ca}$ . Diagrammes de rayons X et analyses chimiques permettent de l'identifier; son spectre infrarouge est très différent de celui des autres carbonates anhydres de métaux alcalino-terreux. C'est, à notre connaissance, la première fois que ce minéral est signalé en France.

Pour les anciens auteurs, le « montmilch », ou lait de montagne, était toujours formé de calcite; ce fait semble être vérifié dans le cas des grottes essentiellement calcaires.

A Moulis (Ariège), grotte creusée dans la dolomie, le montmilch est formé, en quelques points, par de la calcite, en d'autres points par de l'hydromagnésite presque pure (<sup>1</sup>).

Dans la grotte de la Clamouse (commune de Saint-Guilhem-le-Désert, Hérault) (<sup>2</sup>), dolomitique également, diagrammes de rayons X et spectres infrarouges ont montré que le montmilch recueilli était un corps différent de ceux connus jusqu'alors.

Au microscope polarisant, à côté des très fines particules enchevêtrées formant le montmilch proprement dit, on distingue, constamment présents, mais de tailles très variables et en quantités également variables, des cristaux d'aragonite en aiguilles transparentes ainsi que de petits amas de calcite auxquels s'ajoutent par endroits quelques grains de quartz (identification vérifiée par les rayons X sur des cristaux triés). Nous avons donc été amenés à purifier le produit récolté par lavage et tamisage à travers de la soie à bluter très fine. Dans ces conditions, l'aragonite, toujours visible au microscope en fines aiguilles, n'est plus décelable sur le diagramme de rayons X et il n'en persiste guère que de 1 à 2 %. Calcite et quartz ne sont plus visibles, ni au microscope ni aux rayons X, mais cependant l'analyse chimique indique encore une proportion variable de silice, qui doit être due à la présence de très petits grains de quartz, répartis de façon inhomogène dans la masse et provenant vraisemblablement du substratum.

Des analyses spectrographiques d'émission (entre 2 300 et 5 900 Å) ont révélé, à côté du magnésium, constituant principal, la présence constante de calcium en quantité notable, de silicium, pouvant varier suivant les prises de  $10^{-3}$  à  $3 \cdot 10^{-2}$ , ainsi que des traces de Al, Mn, Fe, Na, de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$ .

Les diagrammes de rayons X du montmilch purifié (diagrammes de Debye-Scherrer effectués sur film et sur spectrogoniomètre à enregis-

trement) ont permis de calculer les distances des plans réticulaires correspondant à un carbonate anhydre calcomagnésien décrit par Faust <sup>(3)</sup> en 1953 et dénommé huntite, de formule  $(\text{CO}_3)_4\text{Mg}_3\text{Ca}$ . Le diagramme du montmilch calciné donne le spectre des deux oxydes de Ca et Mg.

*Les spectres infrarouges*, enregistrés entre 650 et 2 000  $\text{cm}^{-1}$ , à l'aide d'un spectrographe (Perkin-Elmer) à double faisceau et à prisme en  $\text{ClNa}$ , sont très différents de ceux donnés par les autres carbonates anhydres de métaux alcalino-terreux, en particulier de Ca ou Mg; ils montrent les bandes suivantes : 740 (*m*), 867 (TF), 892 (TF), 1015 (*m*), 1109 (*m*), 1440 (TF), 1460 (*m*), 1480 (*m*), 1507 (F), 1547 (F), 1564 (*m*), 1822 (*f*) <sup>(4)</sup>. L'accumulation de bandes entre 1400 et 1560  $\text{cm}^{-1}$ , très particulière à ce carbonate anhydre, est vraisemblablement due à l'existence d'un grand nombre de groupements  $\text{CO}_3$  dans la maille, ainsi d'ailleurs que la présence de deux bandes à 867 et 892  $\text{cm}^{-1}$ , au lieu d'une généralement visible dans cette région.

*La courbe thermique différentielle* est caractérisée par deux accidents endothermiques débutant à 480 et 870°; le premier est de beaucoup le plus important. Une telle courbe rappelle celle de la dolomie, toutefois cette interprétation est incompatible avec l'importance relative des deux inflexions.

*Des analyses chimiques* effectuées sur le produit brut et purifié par tamisage confirment les résultats obtenus par les autres méthodes. Voici les résultats d'une analyse du produit tamisé :  $\text{SiO}_2$ , 2,1;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,4;  $\text{CaO}$ , 16,4;  $\text{MgO}$ , 33,3 %. Perte au feu : 48 %. Total : 100,2.

*L'étude thermopondérale* (calcinations à la thermobalance de Chevenard avec une vitesse de chauffe de 5°/mn) permet de préciser que les 48 % de perte au feu comprennent environ 2 % d'eau hygroscopique et 46 % de gaz carbonique, dont 34,5 % entre 400 et 650° dus à la dissociation du carbonate de Mg et 11,5 % de 650 à 775°, dus à la dissociation du carbonate de Ca.

L'ensemble de ces données conduit à l'interprétation minéralogique suivante :  $\text{CO}_3\text{Mg}$ , 67,2 %;  $\text{CO}_3\text{Ca}$ , 27 %, soit 94,2 % d'un carbonate double répondant bien à la formule  $3\text{CO}_3\text{Mg}$ ,  $\text{CO}_3\text{Ca}$ , la huntite, associée à des impuretés, silice, oxyde de fer et eau, soit 4,5 %.

Le montmilch de la Clamouse est donc essentiellement constitué par de la huntite, carbonate double anhydre de Ca et Mg; il est à noter que c'est le deuxième composé défini actuellement connu, après la dolomie, dans la séquence allant des carbonates de Ca aux carbonates de Mg.

Par ailleurs, il est intéressant de signaler que la huntite n'avait pas jusqu'à présent été trouvée en France.

(<sup>1</sup>) B. GEZE, R. LAGRANGE et T. POBEGUIN, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 144.

(<sup>2</sup>) Les échantillons étudiés nous ont été donnés par MM. Bernard Gèze et Louis Martin.

(<sup>3</sup>) G. T. FAUST, *Americ. Mineral*, 38, 1953, p. 4-24.

(<sup>4</sup>) Intensité des bandes : *f*, faible; *m*, moyenne; *F*, forte; *TF*, très forte.

PÉTROGRAPHIE. — *Sur l'importance des Coccolithophoridés dans le nanoplancton de phosphates sédimentaires, du Lias à l'époque actuelle*. Note (\*) de M. GABRIEL LUCAS et M<sup>lle</sup> DENISE NOËL, présentée par M. Charles Jacob.

La présence de Coccolithes dans les phosphates, considérée comme une grande rareté, est signalée dans de nombreux gisements. Conséquences pétrographiques.

Depuis les travaux fondamentaux de L. Cayeux sur les phosphates de chaux sédimentaires, on connaît la richesse de ces roches en microplancton : radiolaires, diatomées, silicoflagellés, etc. Cependant, les Coccolithophoridés n'y ont encore été signalés qu'une fois, comme une rareté insigne dans l'Éocène de Médinet [(<sup>1</sup>), vol. III, p. 755], au Maroc et, à titre d'hypothèse, dans des nodules de l'Albien du Bassin de Paris [(<sup>1</sup>), vol. I, p. 149 et 156].

Nous avons eu l'occasion d'en observer dans de nombreux gisements, échelonnés du Lias à l'époque actuelle, en Afrique du Nord, en Russie, en France.

Si l'identification de ces fossiles en tant que coccolithes n'a pas posé de problèmes, leur détermination n'a pas toujours été facile. Inclus dans un fond phosphaté généralement isotrope, d'indice bien différent de celui de la calcite dont ils sont faits, ils se détachent parfois fort bien, mais il arrive qu'on ne les voit, avec l'analyseur, que dans une seule position de la platine. Entre nicols croisés, leur recherche et leur étude sont généralement plus faciles. On observe aussi de véritables sections par les faces planes de la préparation, sections souvent pleines d'enseignements quant à leur microtexture. Nous n'avons donné ici qu'un résumé des observations, qui seront reprises dans des travaux ultérieurs.

Du Jurassique d'Algérie proviennent des échantillons nombreux mais peu riches. Un élément calcaire à surface corrodée du Toarcien du Dj. Belaïch [(<sup>2</sup>), p. 208] a son ciment phosphaté piqueté de coccolithes; de petits nodules chlorito-phosphatés d'un mince banc noduleux noyé dans l'épaisse série marneuse du Bajocien supérieur de Forthassa Cherguia (A. Sefra) en montrent aussi; des oolithes chloriteuses du Bathonien de Déglen et du Callovien de Touissit [(<sup>2</sup>), p. 301 et 354] ont une zone centrale faite de phosphate verdâtre à coccolithes. Ce sont (<sup>4</sup>) des Héliolithæ dont la croix noire possède des branches droites (*Discolithus*) ou courbes (*Trémalithus*), avec quelques *Braarudosphæra*. Enfin, le liséré phosphaté

ressemblant à un encroûtement et bordant des blocs remaniés du Callovien de Nazereg (Saïda) [(<sup>3</sup>), p. 88] est constellé de trémalithes semblant appartenir à un petit nombre d'espèces.

Des remplissages de loges d'Ammonites nacrés du Volgien montrent aussi, sur un fond assez homogène, des trémalithes peu nombreux. C'est encore une Ammonite nacrée de l'Albien du Pays de Bray qui a fourni, dans un phosphate brun clair, une riche flore : rhabdolites, un grand *Parhabdolithus* Del. (<sup>5</sup>) (17  $\mu$ ) en coupe longitudinale montrant bien l'embase en forme de cuvette à fond légèrement relevé, de 10  $\mu$  de diamètre; coccosphères à centre occupé par du phosphate brun foncé bordé de trémalithes coupés transversalement; trémalithes isolés (*Cocc. pelagicus* Wall.) dont certains montrent en coupe le disque supérieur à bord incliné vers l'extérieur, uni par un cylindre épais au disque inférieur. De l'Albien encore, du calcaire gréseux glauconieux à Inocérames des Rairix près de Grenoble, a fourni en grande abondance, dans son ciment phosphaté, des trémalithes, entiers, en coupe ou groupés en coccosphères : *C. pelagicus* W., *Trem.* aff. *C. cretaceus* Defl., et des Braarudosphæridés, dont un *Braarudosphæra* à pentalites très effilés.

L'Éocène d'Algérie nous a fourni les échantillons les plus riches, tant en individus qu'en espèces de coccolithes. De Sigus près de Constantine provient un calcaire à Globigérinidés et Foraminifères benthiques, avec du phosphaté réparti en film mince entre les grains de calcite, et concentré par endroits en plages de néoformation. Les trémalithes, très nombreux, sont surtout des *C. pelagicus* W.; parmi les discolithes on a reconnu *D.* aff. *pulcher* Gardet; des corpuscules calcaires en forme de coin à structure entièrement héliolithique se rattachent aux *Sphenolithus* Deflandre, manipulate connu seulement de l'Éocène; les Braarudosphæridés sont nombreux; un *Br. bigelowi* Defl. parfaitement conservé atteint 18  $\mu$  d'envergure; deux centuries de *Micrantholithus* (manipule purement éocène) ont des pentalites en étoile à branches très effilées (aff. *M. vesper* Defl.) ou portant une véritable palmure. A Tarja près de Souk Ahras le phosphate se présente en petits fragments à Globigérinidés, remaniés dans un calcaire plus néritique identique à celui de Sigus; il contient des trémalithes, des rhabdolites, des coccosphères dont certaines montrent, côte à côte, des coccolithes en coupe, d'autres en vue apicale, et, ce qui fait l'intérêt principal de ce gisement, de nombreux *Discoaster* : *D. octoradiatus* Sujkowski, *D. triradiatus* Tan Sin Hok de grande taille, à bras nettement encochés (var. *B. T. S. H.*), *Heliodiscoaster* à nombre de bras variable.

Enfin, le phosphate dragué par 417 m de fond au large de Mogador par le *Président Théodore Tissier*, qui rappelle point par point, avec peut-être encore plus de variété, les nodules de l'Agulhas Bank, montre, tant dans le ciment que dans les blocs remaniés, une grande abondance

de trémolithes et de discolithes, parfois associés en coccosphères. Son âge est imprécis, entre le Miocène supérieur et l'actuel.

Devant cette fréquence des coccolithes dans les sédiments phosphatés, il ne faudrait pas s'étonner qu'un observateur aussi attentif et averti que Lucien Cayeux n'ait eu que très rarement l'occasion de les observer ou d'en supputer l'existence. Ses études ont surtout porté sur de véritables phosphates, où l'épigénie tend à faire disparaître les organismes calcaires ou à les rendre invisibles en annulant les différences d'indice. Nous avons au contraire eu affaire à des accidents peu importants et souvent imparfaitement phosphatisés; les coccolithes, faits de calcite, ont plus ou moins échappé à l'épigénie, moins poussée que dans des phosphates à haute teneur.

Cependant leur présence est du plus haut intérêt quant au phénomène de phosphatisation.

D'abord la persistance de ces organites est une nouvelle preuve de la substitution au phosphate à une roche calcaire préexistante, notamment dans le cas des encroûtements du Callovien de Nazereg, qu'à première vue on prendrait pour le résultat d'un dépôt direct [cf. L. Cayeux <sup>(1)</sup>, vol. I, p. 242].

D'autre part, à la lumière des enseignements de L. Cayeux, on est amené à faire jouer aux organismes végétaux marins un rôle de premier plan en tant que facteur d'accumulation des produits phosphorés [<sup>(1)</sup>, vol. I, p. 102]. Les observations de M<sup>me</sup> Brongersma-Sanders <sup>(2)</sup> montrent que c'est surtout le phytoplancton qui a pu jouer ce rôle. Il est donc très instructif d'ajouter, aux groupes de phytoplancton déjà bien connus des phosphates (Diatomées, Silicoflagellés, etc.), un nouveau groupe, dont on sait par ailleurs que ses membres possèdent eux aussi, lorsque les conditions leur sont favorables, la faculté remarquable de pulluler, en donnant lieu à d'énormes accumulations de produits organiques et phosphorés.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(1) L. CAYEUX, *Les phosphates de chaux sédimentaires de France*, 1, 1939 et 3, 1950.

(2) C. LUCAS, *Description géologique et pétrographique des Monts de Ghar Rouban et du Sidi el Abed*, 1942.

(3) G. LUCAS, *Bordure Nord des Hautes Plaines dans l'Algérie occidentale*, 1952.

(4) D. NOËL, *Bull. Serv. Carte géol. Alg.*, nouv. série, n° 8, 1955, p. 303-345.

(5) G. DEFLANDRE et CH. FERT, *Ann. Paléont.*, 40, 1954.

(6) *Amsterdam Afd. Nat.*, Sect. 2, Dl. 43.4, 1948.

PÉTROGRAPHIE. — *Sur la présence d'un important gisement d'argile dans la région de Faheleau (Côtes-du-Nord)*. Note de M. JEAN NICOLAS, transmise par M. Pierre Pruvost.

Une étude antérieure <sup>(1)</sup> m'avait montré que la kaolinisation du gisement « Du Pas », près de Plémet (Côtes-du-Nord), qui s'était effectuée au détri-

ment de la diorite quartzique, était due à des venues hydrothermales post-tectoniques.

La zone de fractures à laquelle correspond l'allongement de la carrière de kaolin (NNE-SSW), se prolonge au-delà de celle-ci. Elle a été confirmée, d'une part par une prospection géologique et d'autre part par une prospection géophysique.

Dans le prolongement de la carrière, vers le Nord, en remontant vers le village de Faheleau, on trouve le contact avec des schistes que la feuille géologique de Pontivy englobe sous le nom de « terrains primitifs modifiés par le granite ».

Ces schistes, au Nord du village de Faheleau, dans les Landes du Méné, deviennent bleu foncé, conservent leur allure schisteuse, mais se présentent comme une véritable argile.

Les nombreux sondages à « la cuillère » effectués dans la région ont permis d'attribuer actuellement, au gisement d'argile reconnu, une superficie d'environ 3 000 ha.

Des sondages carottiers effectués jusqu'à 50 m ont toujours traversé l'argile, sans jamais rencontrer les schistes non altérés.

L'argile est parcourue de filons quartzeux dont la genèse est liée à celle du gisement d'argile. La silice de ces filons quartzeux est vraisemblablement due à l'élimination d'une partie de la silice totale du schiste que l'on constate à l'aide des analyses chimiques.

En raison de la profondeur de l'altération et de la présence dans l'argile de filons quartzeux, il n'est pas possible d'attribuer à cette altération une origine atmosphérique. La zone arénisée n'excède d'ailleurs jamais 10 m dans toutes les roches de la région. Il faut donc attribuer à l'altération des schistes de la région de Faheleau une origine profonde.

L'étude des quartz présents dans la carrière, à l'aide des techniques décrites par G. Deicha <sup>(2)</sup>, a été particulièrement intéressante :

Les essais par écrasement ont permis de mettre en évidence l'existence dans ces quartz de gaz sous pression.

L'examen au microscope a permis de constater la présence :

— d'inclusions opaques primaires contenant vraisemblablement des constituants fugaces;

— d'inclusions primaires fluides dans lesquelles la phase aqueuse prédomine et où les dimensions de la bulle font penser à une température de formation d'au moins 250°;

— d'inclusions secondaires alignées, hydrothermales, de température de formation voisine de 150°.

L'examen aux rayons X de l'argile a révélé qu'il s'agissait d'un mélange de kaolinite et d'une phyllite à 10 Å du type mica.



L'examen des fractions argileuses plus résistantes, situées au contact de certains quartz feuilletés, a montré qu'il s'agissait de séricite.

L'examen du gisement d'argile actuellement reconnu, l'étude des quartz filoniens qu'elle contient, permettent d'attribuer la formation de la séricite à des fluides situés au passage du « pneumatolytique » et de « l'hydrothermal ». Les reliquats de ceux-ci, présents sous forme d'inclusions dans les quartz, permettent de déduire des températures de formation voisines de 250°.

La kaolinite s'est vraisemblablement formée sous l'action de fluides hydrothermaux, dont les vestiges sont, dans le quartz, les inclusions de petite taille, dont la température de formation est voisine de 150°.

Les phénomènes post-tectoniques qui se manifestèrent dans la région de Plémet, où ils produisirent, la kaolinisation de la diorite quartzique dans la carrière « Du Pas », se sont donc également fait sentir plus au Nord, dans les Landes du Méné, où ils ont causé l'altération du schiste.

(<sup>1</sup>) J. NICOLAS, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1862; J. NICOLAS, *Contribution à l'étude géologique et minéralogique de quelques gisements de kaolin bretons*, 1957 et Supplément au *Bulletin de la Société Française de Céramique*, n° 34, janvier-mars 1957.

(<sup>2</sup>) *Les lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides*, Masson et Cie, Paris.

GÉOLOGIE. — *Les granites de l'Eg'éré (Hoggar)*. Note de M. LOUIS DUPLAN, transmise par M. Pierre Pruvost.

Dans les granites de l'Eg'éré, on peut distinguer plusieurs types qui sont, des plus anciens aux plus récents : les granites tardimigmatiques de Foum Haraou, de Tin Hammane et de Ti-N-Tarha, le granite syntectonique de Tirsine, le granite post-tectonique d'In Ebeggui. Ces venues granitiques correspondent aux grands phénomènes qui régissent la géologie de cette chaîne.

L'Eg'éré est la terminaison nordique de la chaîne Eg'éré-Tourh-Arefsa qui, de direction subméridienne, se poursuit sur 500 km dans la partie centrale du Hoggar. En Eg'éré les deux termes de la série suggarienne distingués par M. Lelubre (<sup>1</sup>) sont représentés. La série de l'Arechchoum, essentiellement gneissique, affleure dans les anticlinaux. La série de l'Eg'éré, formée de quartzites, de cipolins et de gneiss, constitue les zones synclinales.

Alors que partout ailleurs dans le Suggarien, les granites couvrent d'importantes surfaces, en Eg'éré, ils ne constituent que des affleurements peu importants et isolés. A proximité immédiate des Tassilis, à l'Est d'Amguid, ce sont les granites de Foum Haraou, de Tin Hammane, de Ti-N-Tarha et d'In Ebeggui. Plus au Sud en Eg'éré central, affleurent les granites de Tirsine.

*Le granite de Foum Haraou.* — Ce granite, signalé par M. Lelubre, forme sur une dizaine de kilomètres de distance, le soubassement des grès primaires des Tassilis. Il n'a pas de structure très caractéristique; elle est du type imbriquée, avec tendance au cloisonnement. On ne remarque pas de cataclase. Les cristaux de microcline sont bien maclés et les plagioclases, nombreux. Le quartz forme souvent de grands cristaux et de la myrmékite apparaît au contact des feldspaths. La biotite forme parfois des cloisons, mais en général elle se répartit en plages discontinues.

Ce granite forme un massif assez étendu, qui se poursuit vers l'Ouest par des lentilles subconcordantes dans la série de l'Eg'éré. Au contact, le terrain encaissant est granitisé. Dans les gneiss migmatiques, on remarque un apport important en microcline. Dans les gneiss normaux, on observe, sur un fond où la mésostase est constituée par un gneiss à biotite isogranulaire, des phénoblastes de microcline bien maclés, avec du quartz et des plagioclases en inclusions. Ces phénoblastes se groupent pour former des yeux au sein de la masse gneissique.

*Le granite de Tin Hammane.* — Ce granite affleure entre l'oued Tidebar et Tin Hammane. C'est un granite porphyroïde très cataclastique. La cataclase postérieure à la mise en place n'affecte pas la structure. Il ressemble macroscopiquement et microscopiquement au granite de Foum Haraou. On peut y observer l'abondance de microcline maclé, les plagioclases sont nombreux et séricitisés. La biotite forme parfois des cloisons, mais on la trouve aussi en plages isolées. La granitisation du terrain encaissant est tout à fait comparable à celle qu'on observe à Foum Haraou.

*Le granite de Ti-N-Tarha.* — Ce granite constitue sur le versant Sud-Ouest du synclinal de Tin Tarha, près de la piste d'Amguid, un affleurement de quelques kilomètres carrés. Sa structure en cloisons est très nette. Les cloisons sont formées par de la biotite et du quartz engréné, non cataclastique. Les feldspaths sont souvent subautomorphes et présentent la macle de Carlsbad. Le microcline est rare, les plagioclases sont dominants. Ce granite forme une lentille concordante dans la série de l'Eg'éré, dont la granitisation est faible ou nulle.

Les granites de Foum Haraou, de Tin Hammane et de Ti-N-Tarha, appartiennent donc à un même type de granite, caractérisé par les feldspaths subautomorphes, l'absence de cataclase, la granitisation de l'encaissement, l'allure subconcordante dans la série. Tous ces caractères permettent de les ranger parmi les granites tardimigmatiques (<sup>2</sup>).

*Le granite de Tirsine.* — Ce granite se situe en partie sur la bordure Nord du synclinorium de Tirsine Tifoudjijine, en partie dans les plis du faisceau de l'oued Hahadjérine. Dans les plis, il se localise très exactement dans la région Sud, déformée par l'avancée, en direction du Nord-Ouest, des compartiments qui s'individualisent dans le synclinorium.

C'est un granite orienté à cloisons. La biotite, très étirée, constitue des cloisons autour des phénocristaux de plagioclases et de microcline; le quartz en dentelle forme des plages à extinction roulante.

Dans les plis de l'oued Hahadjerine, le granite est en gisement stratoïde. Il forme des lentilles atteignant 1 à 2 km de long, sur 50 à 100 m d'épaisseur. Il est discordant dans les masses gneissiques, mais concordant lorsqu'il est au contact des quartzites dont il épouse alors les moindres replis. Dans le synclinorium, où les sédiments de la série de l'Eg'éré sont migmatisés, il forme de petits massifs elliptiques. On y trouve fréquemment des enclaves d'amphibolites, qui ont gardé parfaitement la direction du terrain encaissant. Les gneiss subsistent souvent; ils sont alors transformés en cornéennes tout en conservant leur pendage et leur linéation.

La localisation de ce granite dans une zone particulièrement déformée par les efforts orogéniques, la structure cataclastique et en cloisons qu'il présente, permet de le ranger dans la catégorie des granites syntectoniques.

*Le granite d'In Ebeggui.* — A l'Ouest du puits d'In Ebeggui, dans le prolongement de la pointe des Tassilis, on peut observer un affleurement granitique important. Il forme un haut relief couronné par un lambeau témoin de grès primaires. Il renferme très fréquemment des enclaves, comme le fait remarquer M. Lelubre. Ces enclaves sont une microdiorite à structure doléritique. Sur quelques millimètres, l'enclave est granitisée. De grands cristaux de microcline englobent : des feldspaths plagioclases en baguette, de l'amphibole et de la biotite.

Le granite à enclaves est à hornblende verte et biotite. Les feldspaths sont souvent zonés et subautomorphes, les plagioclases dominant. Le quartz est engréné et donne au contact des feldspaths de la myrmékite. On ne remarque pas de structure cataclastique. Là où les enclaves sont absentes, l'amphibole disparaît, la biotite seule est présente.

Ce granite est donc du type intrusif normal post-tectonique.

*Conclusions.* — Les granites de l'Eg'éré se rattachent à plusieurs venues granitiques, qui correspondent aux grands phénomènes qui régissent la géologie de la chaîne.

A la fin du métamorphisme régional et de la migmatisation, apparaissent les granites tardimigmatiques. Ce sont ceux de Foum Haraou, de Tin Hammane et de Ti-N-Tarha. Ce dernier semble un peu à part. En effet, tout en présentant les caractères généraux des deux premiers, il s'en distingue par sa structure en cloisons très nette, par l'absence de microcline bien maclée, et par la faible granitisation qui l'accompagne. Dans la génération de ces granites tardimigmatiques, il semble qu'il soit venu le dernier.

Ces granites sont l'équivalent d'une partie de ceux de la Tefedest auxquels est associée une importante migmatisation.

C'est à la fin de l'évolution tectonique de l'Eg'éré que se serait mis en place le granite syntectonique de Tirsine. C'est plus exactement un granite tarditectonique, car il se localise dans un faisceau de plis déjà déformé. Sa structure cataclastique indique que les contraintes orogéniques ont eu une influence sur sa mise en place.

Après les déformations majeures de la chaîne de l'Eg'éré est apparu le granite d'In Ebeggui. Il n'est plus affecté que par une faille postérieure au Primaire des Tassilis, comme le montrent les importantes mylonites qui se développent au contact de l'accident. Sa structure non cataclastique, le développement de feldspaths zonés, l'absence de cloisons et son allure intrusive dans la série prouvent sa mise en place post-tectonique. C'est le granite le plus récent qu'on puisse observer en Eg'éré.

(<sup>1</sup>) *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 2<sup>e</sup> série, n° 22, Alger, 1952.

(<sup>2</sup>) J. JUNG et M. ROQUES, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, t. 50, N° 235, 1952.

(Service de la Carte géologique de l'Algérie, Alger.)

RADIOGÉOLOGIE. — *Sur la présence d'autunite de formation récente dans les granites altérés de la région Mallièvre-Les Épesses (Vendée).*

Note (\*) de MM. MARCEL ROUBAULT et RENÉ COPPENS, transmise par M. Francis Perrin.

De l'autunite, non émettrice d'un rayonnement  $\gamma$  sensible, a été découverte dans le batholithe granitique de Mortagne (Vendée); l'uranium de ce minéral n'est donc accompagné que d'une très faible proportion de ses descendants. Les auteurs concluent à une origine très récente sinon même actuelle.

La grande mobilité de l'uranium en solution sous la forme de sels d'uranyle est un phénomène connu; elle est en particulier l'une des causes de l'extrême dispersion de l'uranium dans les zones superficielles de l'écorce terrestre. Compte tenu de ce fait important, divers auteurs ont établi que certains gisements étaient d'âge récent et correspondaient à une remise en mouvement d'uranium d'origine profonde à une époque proche de l'époque actuelle [exemple : Parsonsite de Lachaux (Puy-de-Dôme) (<sup>1</sup>), Uranocircite de Vinaninkarena (Madagascar) (<sup>2</sup>)], mais dans ces divers cas l'uranium a pu être mis en évidence par les méthodes classiques de prospection basées sur la détection du rayonnement  $\gamma$  émis par ses dérivés et — au moins en première approximation — aucune anomalie n'a été signalée quant à l'état d'équilibre radioactif de l'ensemble des éléments en présence.

La présente Communication est relative à des phénomènes du même ordre, mais qui présentent néanmoins une différence notable avec les pré-

cédents; elle établit, en effet, la présence de minéralisation uranifère non émettrice d'un rayonnement  $\gamma$  sensible. Les observations exposées ci-dessous ont été faites au cours de l'étude systématique de la partie Sud-Est du batholithe granitique de Mortagne (Vendée) actuellement entreprise par le Centre de Recherches Radiogéologiques de Nancy, en liaison étroite avec le Commissariat à l'Énergie atomique.

Les granites altérés, prélevés en surface et jusqu'à des profondeurs de l'ordre du mètre, dans la région comprise entre les Épesses et Mallièvre (Vendée) et, en particulier aux environs de La Meilleraye, de l'Audebretière et de Mallièvre, montrent, à l'éclairage ultraviolet, des fluorescences vertes intenses.

L'examen à la loupe binoculaire à fort grossissement et toujours en éclairage ultraviolet, permet de reconnaître des lamelles microscopiques caractéristiques de l'autunite et dont les dimensions sont de l'ordre du  $1/10^e$  de millimètre.

Ces cristaux, invisibles à l'œil nu, à peine perceptibles à la loupe lorsque leur fluorescence n'est pas excitée, tapissent littéralement les nombreuses fractures du granite et paraissent associés aux argiles.

Étant donné la répartition irrégulière de cette autunite, il est difficile d'évaluer la teneur moyenne en uranium de la roche. Des analyses fluorimétriques ont donné une teneur de l'ordre de 12 à 14 parties par million (p.p.m.), pouvant aller exceptionnellement jusqu'à 30 p.p.m. pour quelques échantillons; une telle teneur, tout en étant très faible, serait largement suffisante pour être décelée par mesure du rayonnement  $\gamma$  au compteur de Geiger, si l'uranium était en équilibre avec ses dérivés.

Or, les diverses mesures d'activité faites au compteur n'ont révélé aucune anomalie par rapport au mouvement propre de la région. On note, sur le terrain (au SRAT GMT 14) 11 coups/s AVP <sup>(1)</sup> et les essais effectués au laboratoire sur plus de 50 kg de roche avec un compteur à scintillation, ne permettent de distinguer aucune activité anormale.

D'autre part, l'évaluation des longueurs de 500 traces  $\gamma$  données par cette autunite sur une plaque nucléaire montre une nette prédominance de traces courtes et l'absence totale de traces longues comme celles du radium C'.

*En conclusion*, il paraît donc très probable qu'on se trouve en présence d'une autunite de formation actuelle ou extrêmement récente contenant de l'uranium avec une très faible proportion de ses descendants. L'activité de cette autunite serait donc, presque exclusivement une activité  $\alpha$  sans action sur les compteurs généralement utilisés pour la prospection.

Elle pourrait être formée à la suite de l'adsorption, par les argiles résultant de la décomposition des roches, de l'uranium contenu dans les eaux de ruissellement et provenant d'une source non encore identifiée.

Nous devons encore noter que les lichens recouvrant ces roches sont sont fluorescents et contiennent environ 10 p.p.m. d'uranium.

Les observations relatées ci-dessus semblent pouvoir être rapprochées de celles faites par G. Jurain (\*) dans les Vosges méridionales, où cet auteur a mis en évidence la présence d'uranium en déséquilibre, sans minéralisation apparente, mais localisé sur les sulfures et les hydroxydes de fer.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(<sup>1</sup>) Il est d'ailleurs assez remarquable de constater que cette valeur est très faible par rapport au mouvement propre habituel des granites qui est très souvent de l'ordre de 25 à 30 coups/s AVP.

(<sup>2</sup>) A. PUGHON et M. MOREAU, *Sciences de la Terre*, 3, nos 1-2, Nancy, 1955, p. 193-235.

(<sup>3</sup>) A. LENOBLE, *Mém. Acad. malgache*, fasc. 37, 1947.

(<sup>4</sup>) G. JURAIN, *Origine probablement hydrothermale d'une localisation actuelle d'uranium dans les Vosges méridionales* (Congrès des Sociétés Savantes, Bordeaux, avril 1957).

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la préparation d'huiles de Flacourtiacées de faible acidité destinées à la thérapeutique*. Note (\*) de M<sup>lle</sup> MARIE-THÉRÈSE FRANÇOIS et M. JEAN PELT, présentée par M. Marcel Delépine.

Les huiles de Flacourtiacées, dites huiles de Chaulmoogra, seules ou en synergie avec les sulfones, constituent la thérapeutique classique du traitement de la lèpre. Ces huiles sont obtenues par pression, avec un rendement généralement médiocre en raison des conditions plus ou moins favorables de l'opération; elles manifestent une acidité libre élevée, ce qui oblige à les neutraliser; l'opération est laborieuse, elle est très loin d'être quantitative, si bien que le médicament, prêt à l'emploi, est relativement rare et coûteux et son usage reste limité malgré son indéniable efficacité.

En 1933, J. Guillerm, A. Banos et N'Guyen Van Lien (<sup>1</sup>), de l'Institut Pasteur de Saïgon, avaient proposé de soumettre la poudre de graines de Krabao (*Hydnocarpus anthelminthica* Pierre) à une macération dans de l'alcool à 95° avant de procéder à la pression. Ils obtenaient directement une huile sensiblement neutre. Mais ils n'ont pas indiqué le rendement, probablement assez bas, en raison du protocole opératoire et leur procédé ne paraît pas s'être développé.

Reprenant des études auxquelles l'un de nous s'était déjà consacré dans le domaine des espèces africaines (<sup>2</sup>), nous avons examiné méthodiquement les conditions d'extraction des huiles par solvant en les appliquant à des échantillons de graines de *Caloncoba*, dus, pour les uns, à la diligence de l'Inspection des Eaux et Forêts en Afrique équatoriale française, pour les autres, à l'Institut Marchoux de Bamako.

Les solvants utilisés ont été l'essence B rectifiée au laboratoire (en fait de l'hexane technique) et de l'éthanol à 97°. L'épuisement est pratiqué dans un appareil spécialement construit pour permettre d'opérer à une température voisine de la température d'ébullition du solvant. Avec l'essence B, on obtient un miscella homogène, même par refroidissement jusqu'à la température ordinaire; il reste à évaporer le solvant pour obtenir le produit cherché. Avec l'éthanol à 97° dont le pouvoir solvant, lorsqu'il s'exerce sur les huiles de Chaulmoogra, varie considérablement en fonction de la température, on est en présence d'un miscella, limpide à chaud, qui se trouble en refroidissant et se sépare en deux couches à la température ordinaire : une couche huileuse constituée de glycérides tenant en dissolution une petite quantité d'éthanol (celle-ci est aisément chassée), une couche alcoolique qui retient les acides gras libres et divers autres constituants. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

	Échantillon n° 1.		Échantillon n° 2.	
	Éther de pétrole.	Alcool.	Éther de pétrole.	Alcool.
Rendement (%).....	46	42	44	40
Indice d'acide.....	5,2	1,1	12,1	1,6
» d'iode.....	92,6	92,9	88,2	88,8
$[\alpha]_{20}^{D_0}(\text{CHCl}_3, 5\%)$ .....	+50,20	+52	+47,24	+48,30

	Échantillon n° 3.		Échantillon n° 4.	
	Éther de pétrole.	Alcool.	Éther de pétrole.	Alcool.
Rendement (%).....	38	36,5	48	43
Indice d'acide.....	9,2	1,3	1,8	0,7
» d'iode.....	94,8	95,3	96,2	96,7
$[\alpha]_{20}^{D_0}(\text{CHCl}_3, 5\%)$ .....	+52,15	+53,13	+51,04	+52,38

N. B. — Les échantillons n° 1 et 2 correspondent à *Caloncoba Welwitschii* Gilg n° 3 à *Caloncoba glauca* Gilg, n° 4 à *Caloncoba echinata* Gilg.

L'examen du tableau permet de conclure :

1° que les rendements obtenus par extraction au moyen de l'essence B sont les plus élevés, que les rendements plus faibles donnés par l'alcool à 97° s'expliquent par le fait que les acides gras libres restent, pour la plupart, dans la phase alcoolique;

2° que les huiles extraites par l'alcool présentent un indice d'acide très bas et sont utilisables directement;

3° que les indices d'iode et les déviations polarimétriques sont respectivement très proches les uns des autres et semblent indépendants de la nature du solvant d'extraction. Les valeurs les plus élevées paraissent appartenir aux produits résultant de l'épuisement alcoolique.

Si l'on compare ces données à celles qu'on trouve chez les différents



auteurs pour les mêmes matières premières, on constate que les rendements correspondent exactement à ceux qui ont été donnés pour des échantillons étudiés antérieurement et obtenus par épuisement au moyen de l'éther de pétrole <sup>(3)</sup>. La seule indication qu'on possède à propos de rendement par pression est extraite d'un rapport établi à l'Institut Marchoux de Bamako <sup>(4)</sup> et concerne un lot de graines de Gorli pressé par les soins d'une huilerie industrielle de Haute-Volta. Trois tonnes de graines avaient fourni 1125 kg de graisse, soit un rendement de 37,5 % en huile brute, laquelle a subi, au cours des opérations de neutralisation, pratiquées, il est vrai, avec des moyens de fortune, une perte de 30 %, ce qui ramène le rendement définitif en huile neutre à une valeur voisine de 25 %.

Ces faits permettent de conclure que l'épuisement par l'éthanol, à une température voisine de l'ébullition, représente la méthode capable de fournir, avec un rendement très amélioré, des huiles antilépreuses neutres, directement utilisables, dont les caractères spécifiques sont comparables à ceux d'huiles de pression neutralisées.

Il resterait à déterminer si l'activité thérapeutique des huiles ainsi préparées reste identique à celle des huiles de pression qui sont, jusqu'ici, les seules à figurer dans les Pharmacopées.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(1) J. GUILLERM, A. BANOS et N'GUYEN VAN LIEN, *Arch. des Inst. Pasteur, Indochine* n° 18, octobre 1933, p. 171-185.

(2) M.-TH. FRANÇOIS, *Bull. Sc. pharm.*, 36, 1929, p. 339-342; M.-TH. FRANÇOIS, *Bull. Sc. pharm.*, 42, 1935, p. 24-31.

(3) EM. PERROT et M.-TH. FRANÇOIS, *Bull. Sc. pharm.*, 36, 1929, p. 551-554.

(4) M.-TH. FRANÇOIS, *Méd. trop.*, 15, 1955, p. 696-721.

(Laboratoire de matière médicale, Faculté de Pharmacie, Nancy.)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Interspécificité de signaux acoustiques ayant une valeur sémantique pour des Corvidés européens et nord-américains*. Note (\*) de MM. **RENÉ-GUY BUSNEL**, **JACQUES GIBAN**, **PHILIPPE GRAMET**, **HUBERT** et **MABLE FRINGS** et **JOSEPH JUMBER**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des expériences ont été réalisées sur les Corvidés français et américains à l'aide d'enregistrements de signaux sonores de ces espèces. Elles montrent que ces Corvidés sont susceptibles de manifester des réactions de type phonotaxie positive, aussi bien à leurs propres signaux qu'à ceux provenant d'espèces étrangères. La valeur sémantique du signal paraît être en liaison avec l'origine géographique de l'espèce et son association naturelle avec d'autres groupes.

Au cours d'expériences préliminaires, nous avons mis en évidence <sup>(1)</sup> qu'on pouvait obtenir une phonotaxie positive d'un Corvidé : *Corvus monedula* L., ou *Corvus frugilegus* L., ou *Corvus corone corone* L. à l'aide



de signaux acoustiques en provenance de l'une des deux autres espèces, et ce bien que ces signaux soient physiquement différents. Ces réactions témoignaient d'une interspécificité sémantique du signal; nous avons alors étendu cette observation par l'étude de la réaction de ces trois espèces aux signaux du *Corvus brachyrhynchos* originaire du Nord-Est américain, et testé également la réaction de cette dernière espèce aux signaux provenant des Corvidés français.

Les expériences ont été faites en France, dans la région de Versailles et Chartres, et aux États-Unis en Pennsylvanie et dans le Maine.

Les signaux de la Corneille américaine correspondaient au type décrit par H. et M. Frings <sup>(2)</sup> comme « assembly call », « cris de rassemblement » poussés par des oiseaux ayant repéré un rapace ou un chat. Les signaux français représentaient des cris de « détresse » émis par un oiseau tenu en main. Les deux signaux sont très différents du point de vue acoustique physique, et ne peuvent être confondus. Les retransmissions faites dans les deux pays avec un appareillage de lecture et de diffusion identique étaient toutes effectuées dans la nature, sur des bandes d'oiseaux à des distances de 200 à 1200 m de l'émetteur.

En France, les expériences étaient faites en hiver, à vue, sur des bandes mixtes de Corbeaux au gagnage, des émissions durant de 1 à 2 mn, la réaction se présentant de la manière suivante :

Peu après la perception de l'émission, les oiseaux s'envolent, tournoient, puis se dirigent en groupe vers l'origine du signal, tout en gagnant de la hauteur. Les oiseaux, qui crient violemment, tourbillonnent au-dessus de la source sonore; puis le groupe devient de plus en plus lâche et les individus se dispersent. Ces réactions se produisent durant un temps variable de 2 à 5 mn.

La réaction générale présente des variables amenant à coter l'intensité de celles-ci : + positive; — négative; o nulle.

*Résultats des expériences effectuées sur les espèces françaises.*

Notation de la réaction.	Cris de rassemblement de la C. américaine.		Cris de détresse du Choucas.	
	Nombre d'expériences.	Réaction ( % ).	Nombre d'expériences.	Réaction ( % ).
+++ , ++ ou +.....	16	31	20	40
+ — ou + o.....	12	23	8	16
— ou — o.....	6	11	10	20
o.....	18	35	12	24

Les résultats obtenus montrent que les bandes de Corvidés français réagissent aux cris de rassemblement de la Corneille américaine comme au cri de détresse du Choucas; le détail de la notation révèle toutefois

que la manifestation d'une phonotaxie positive nette est un peu moins fréquente avec le cri de l'espèce américaine.

En Amérique, des expériences dites d'appel, c'est-à-dire effectuées alors que les oiseaux n'étaient pas initialement en vue, ont permis d'obtenir les résultats suivants, avec le cri propre à l'espèce : Maine, en été; sur 30 essais, 27 donnent des résultats positifs, c'est-à-dire attraction à distance jusque vers la source sonore, dans un délai de 1 à 5 mn, de groupes de 2 à 30 individus. Pennsylvanie, en hiver; sur 50 essais, 44 résultats positifs, attirance de groupes de 5 à 200 individus. Dans ces deux régions, à ces époques, les signaux des espèces françaises se sont révélés totalement inopérants. Toutefois, les mêmes expériences répétées en Pennsylvanie, non plus en hiver, mais au début de juin, avec le même signal du Choucas, montrèrent que *C. brachyrynchos* réagissait comme aux signaux de sa propre espèce, alors que ces mêmes essais repris quelques jours plus tard, dans le Maine, confirmaient la négativité des réactions déjà observées en été.

L'analyse des résultats obtenus aux U. S. A. mettant en évidence une réactivité différente des oiseaux selon la saison et le lieu, nous a conduit à l'interprétation suivante, en relation avec les migrations de populations. En effet, il a été montré <sup>(\*)</sup> que la population qui se reproduit dans le Maine migre en hiver en Pennsylvanie notamment, où elle remplace la population de la même sous-espèce qui, à cette époque, a quitté cette région pour les États du Sud (Floride). Cette dernière population se trouve alors associée à d'autres Corvidés, tandis que la population du Maine reste pratiquement isolée.

Le confinement de cette population et, au contraire, l'association de celle de Pennsylvanie avec d'autres Corvidés pourrait expliquer ces différences réactionnelles aux signaux des espèces françaises. Cette hypothèse d'association et d'interspécificité des signaux acoustiques trouve son appui dans le fait que le Goéland argenté (*Larus argentatus* L.) qui vit dans le Maine dans le même biotope que le *C. brachyrynchos*, réagit aux cris de ce dernier, et aussi aux signaux des espèces françaises.

L'absence de réaction de la population de *C. brachyrynchos* du Nord-Est des U. S. A. aux signaux des espèces françaises, confère donc une valeur sémantique étroite au signal spécifique; elle permet de penser que, selon la ségrégation des populations, certains signaux acoustiques peuvent avoir sur des espèces d'oiseaux plus ou moins sociales bien que différentes, une valeur interspécifique d'information. La sémantique du message est probablement rendue perceptible par conditionnement acoustique dû à l'association naturelle de plusieurs espèces dans un même biotope.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

- (<sup>1</sup>) R. G. BUSNEL, J. GIBAN et PH. GRAMET, Résultats inédits.  
 (<sup>2</sup>) *J. Wildl. Man.*, 21, 1957, p. 91.  
 (<sup>3</sup>) A. C. BENT, *V. S. Nat. Mus. Bull.*, n° 191, 1946.

(Institut National de la Recherche Agronomique, France  
 et University Park, Pennsylvanie, U. S. A.)

ENTOMOLOGIE. — *Sur la corrélation taille-fécondité chez Polistes Gallicus L. (Hymén. Vesp.)*. Note (\*) de M. JACQUES GERVET, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On sait que la fécondité du Poliste varie beaucoup (<sup>1</sup>). Dans les expériences où la sélection des bonnes pondeuses s'impose, nous avons cherché les caractères qui peuvent nous aider à les découvrir; cela nous a conduit à étudier la corrélation « taille-fécondité ».

Après essais, on a choisi, pour mesurer la taille, la longueur du fémur droit de la troisième paire de pattes (F 3d). Cette longueur est exprimée ici en unités relatives (1 = 0,526 mm). Pour des raisons techniques, on se limitera à la ponte totale, au cours du *premier mois* de leur période fertile, de 31 fondatrices utilisées dans nos recherches sur la régulation monogynique (<sup>2</sup>).

L'ensemble de nos mesures figure dans le diagramme à points (*fig. 1*).

Les valeurs moyennes observées sont 5,9 pour la taille, 29 pour la ponte. Le calcul de la corrélation, par la formule

$$r = \frac{Sx_1x_2}{\sqrt{Sx_1^2 Sx_2^2}}$$

donne une valeur (0,28) non significative. On remarque cependant que, si l'on considère les meilleures pondeuses, la corrélation *tend* à devenir significative. En effet, les 20 Guêpes dont la ponte a dépassé 20 œufs, nous donnent comme corrélation 0,44, valeur significative au seuil de  $P = 0,05$ .

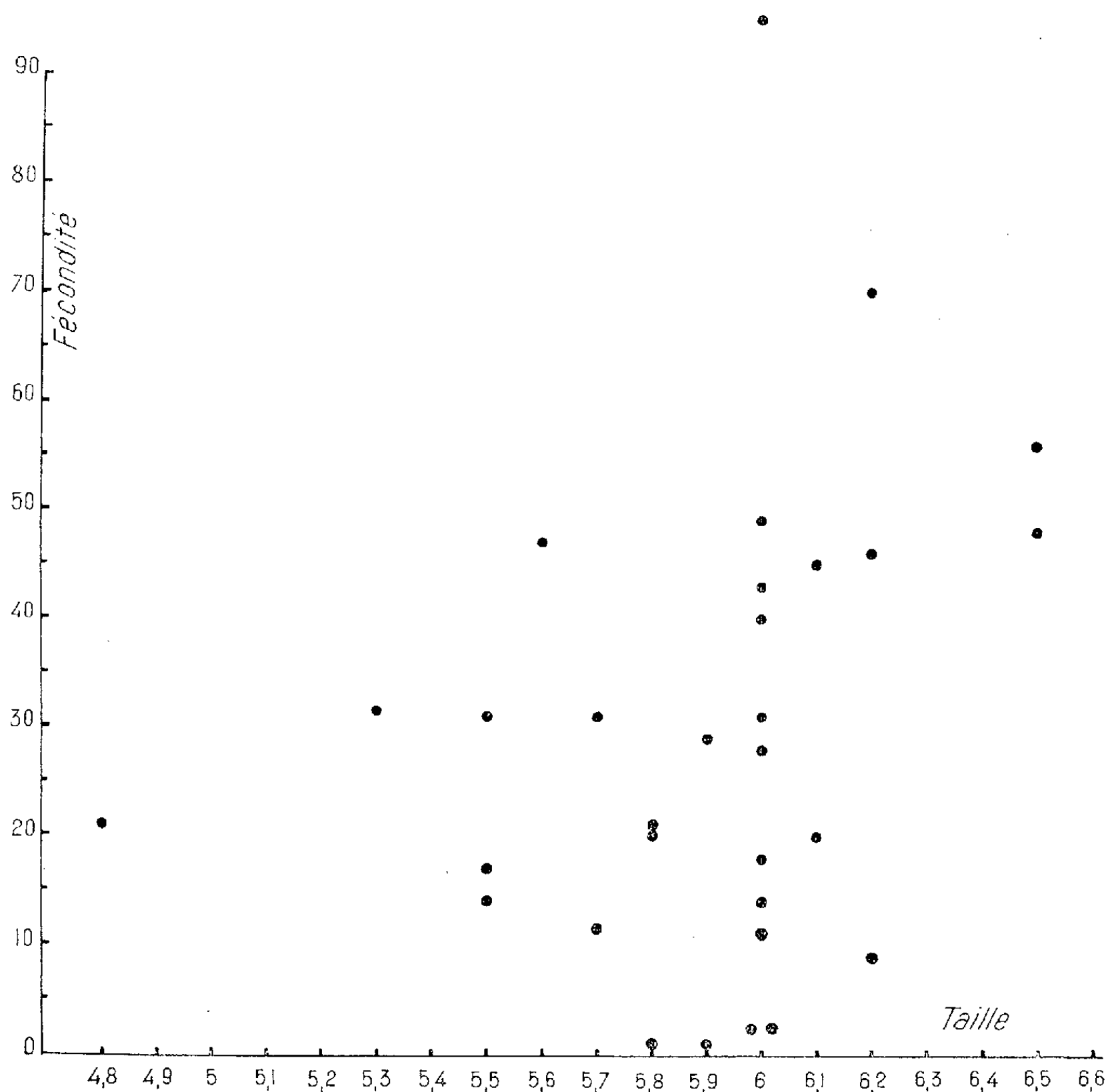
Ceci nous a conduit à analyser la distribution des fécondités chez les petites (taille inférieure à la moyenne), et les grandes femelles (taille supérieure à la moyenne). On constate (tableau I) que, chez les petites Guêpes, les fécondités paraissent se distribuer de part et d'autre d'un mode correspondant à une ponte relativement faible (20 à 30 œufs).

TABLEAU I.

Ponte totale.....	0-10.	10-20.	20-30	30-40.	40-50	+ de 50.
Grosses Guêpes.....	3	3	2	1	6	3
Petites Guêpes.....	2	3	4	3	1	0

Chez les grandes femelles, au contraire, leur répartition selon les classes semble uniforme. Il s'ensuit que l'absence de corrélation précédemment

constatée ( $r=0,28$ ) provient des grosses Guêpes : aux petites femelles toujours peu prolifiques, s'ajoute une portion importante de gros sujets peu féconds ; ce que confirme l'ensemble de nos observations (<sup>3</sup>).



Ce point peut être précisé. Comparons les distributions des tailles chez deux lots extrêmes de sujets élevés au laboratoire et dont on connaît *intégralement* la ponte au cours de leur existence. On les classera en sujets médiocres (moins de 50 œufs) et excellents (plus de 150 œufs). Le test *t* de Student (Tableau II) montre que les tailles moyennes diffèrent d'une manière significative ( $0,05 > P > 0,03$ ).

Cet ensemble de données indique que, les très petites Guêpes mises à part, la taille de la femelle ne constitue pas, dans la pratique, un indice valable pour sélectionner les sujets féconds (<sup>4</sup>).

TABLEAU II.

	Degrés de liberté.	F, $d$ moyen	Somme des carrés.
Pontes $> 150$ .....	10	6	0,86
Pontes $< 50$ .....	38	5,7	6,17
Somme.....	48	$\bar{x} = 0,3$	$Sx^2 = 7,03$

$$s^2 = \frac{7,03}{48} = 0,146, \quad s_x = \sqrt{\frac{0,146 \times 50}{429}} = 0,13,$$

$$t = \frac{0,3}{0,13} = 2,307 \quad 0,05 > P > 0,03$$

En admettant que la taille de l'imago est fonction de la quantité de nourriture reçue à l'état larvaire, on constate que cette quantité joue le rôle d'un facteur limitant. Il est possible que chez les grosses femelles, la faible fécondité ait des causes endocrines. Ce fait serait à rapprocher du cas des ouvrières de Poliste, qui, malgré des variations de taille très marquées, restent toujours peu fécondes.

(\*) Séance du 3 juin 1957.

(<sup>1</sup>) Les valeurs extrêmes de  $F, d$ , observées dans nos récoltes, furent 4,6 et 6,7.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 224, 1957, p. 130-133.

(<sup>2</sup>) *Insectes Sociaux*, III, 1, 1956, p. 159-176.

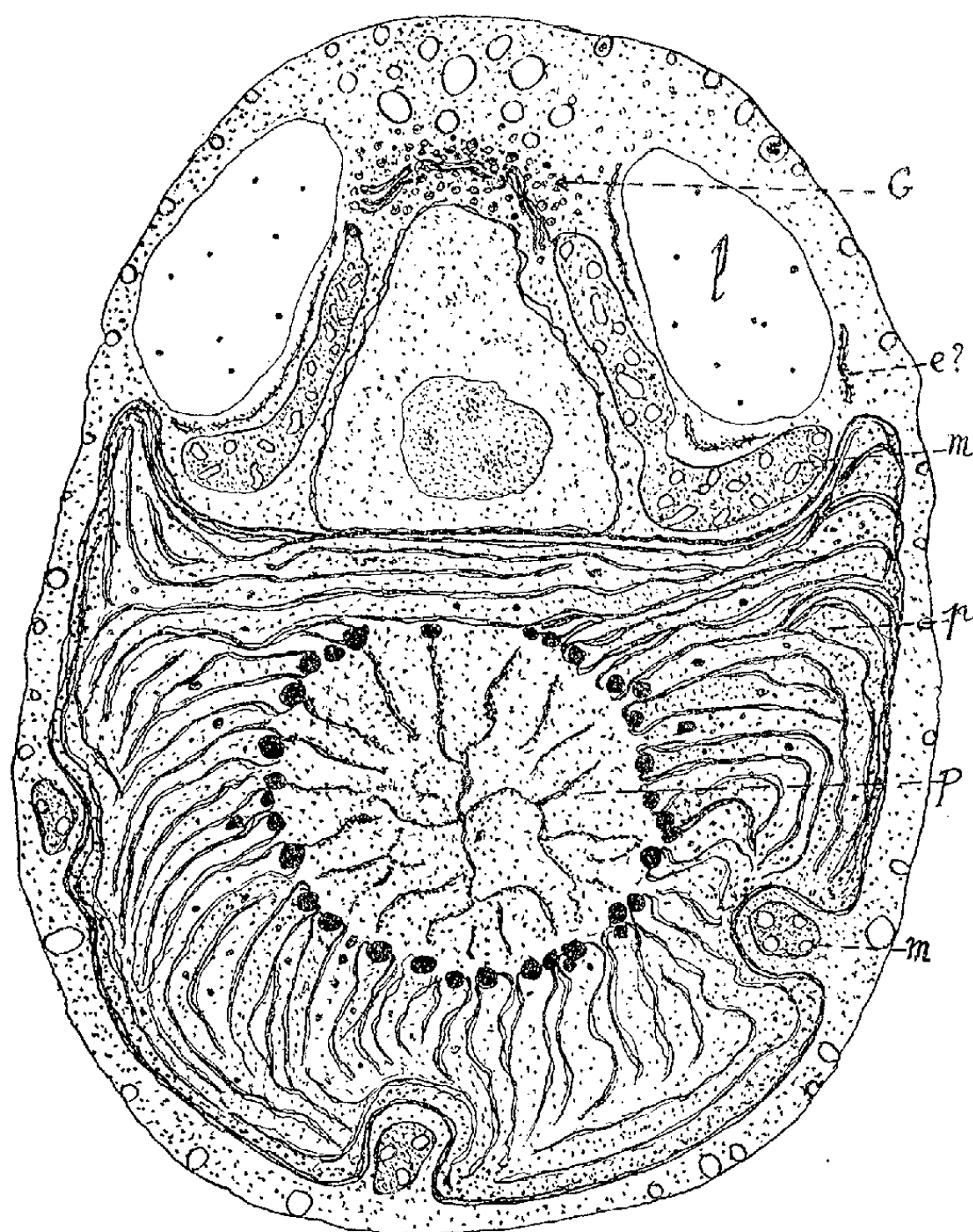
(<sup>3</sup>) Cette constatation rend valable l'utilisation statistique de notre lot de 31 femelles malgré l'élimination du lot initial utilisé dans nos expériences, d'un certain nombre de Guêpes peu fécondes. Leur présence n'aurait pu qu'accentuer l'absence de corrélation taille-fécondité.

PROTISTOLOGIE. — *Sur l'ultrastructure de la Chrysomonadine Hydrurus foetidus Kirchner*. Note de MM. **RAYMOND HOVASSE** et **LOUIS JOYON**, transmise par M. Louis Fage.

Étude au microscope électronique des constituants cellulaires : plaste, pyrénolide, chondriome, noyau, Golgi, insertion flagellaire, ergastoplasme.

L'étude cytologique des Chrysomonadines marquait un retard certain sur celle de beaucoup d'autres Protistes : le microscope électronique permet de le combler : 1. Manton nous a fait connaître *Synura caroliniana* (1955) (<sup>1</sup>), E. Fauré-Frémiet et C. Rouiller viennent de donner d'importantes précisions sur *Chromulina psammobia* (1957) (<sup>2</sup>). Nous décrivons un troisième type, *Hydrurus foetidus*, dont nous avons déjà examiné l'aspect de la membrane siliceuse kystique (<sup>3</sup>). Rappelons que ce type diffère des deux autres parce qu'il est normalement immobile, sous forme palmellaire. Il n'a qu'une phase flagellée brève, au moment de sa sporulation.

Dans tous les cas, la cellule (*fig.*) peut être envisagée comme un ovoïde présentant deux pôles différents : l'un assimilateur par son plaste, externe dans la palmella, postérieur dans la nage; l'autre, nucléaire, antérieur dans la progression, renferme, outre le noyau, l'appareil de Golgi, les réserves de leucosine, éventuellement la cinétide.



*Hydrurus foetidus* au stade palmellaire. Figure combinée d'après plusieurs photos électroniques.  
e?, ergastoplasme; G, Golgi; L, leucosine; m, mitochondrie; P, pyrénoïde; p, lamelles plastidiales.

Le chondriome, très abondant, est commun aux deux pôles, réparti aussi bien sur la face externe du plaste, déprimé en gouttières à son niveau, que dans la région nucléaire. Ses éléments sont du type tubulaire, comme ceux des *Paramécies* ou des *Euglènes*, mais forment un ensemble réticulé qui peut donner sur coupes des aspects inhabituels.

Le chloroplaste, unique, sauf en prédivision, est centré par un volumineux pyrénoïde en continuité avec lui. Entre les deux, un cercle de petites sphères osmiophiles forme limite virtuelle, accentuée par les diffé-

rences des structures : le pyrénôïde possède un important stroma et peu de lamelles, c'est l'inverse dans le plaste où les lamelles l'emportent sur le stroma.

Les lamelles du pyrénôïde sont doubles; elles rayonnent autour de son centre, augmentant en nombre vers l'extérieur, où elles se terminent au niveau des sphères osmiophiles. Chacune de celles-ci est incluse dans l'axe d'une lame plastidiale qui, à partir de là, rayonne vers la périphérie de l'organite, pouvant se ramifier ou se fondre dans ses voisines. Chaque lame comprend une zone axiale granuleuse en continuité avec le stroma du pyrénôïde, et limitée sur ses bords par une membrane double. Après une bonne fixation, les lames voisines sont en contact étroit, et le plaste se présente comme une masse continue sillonnée par des lignes triples, la médiane étant plus épaisse, parce que double, que les autres simples. Une membrane épaisse limite extérieurement le plaste. Elle est toujours au moins double.

En prédivision, le plaste se dédouble : les lamelles du pyrénôïde se remanient avec des aspects de diaster. Les pyrénôïdes fils étant ainsi formés et écartés, la totalité des lames plastidiales se reconstitue ensuite à leur périphérie : on observe alors une extraordinaire arborisation de lamelles en dichotomie, s'organisant dans le sens centrifuge, aux dépens des lamelles anciennes qui s'estompent.

C'est hors du contact direct du plaste que sont disposées les réserves de leucosine : dans la cellule immobile, elles remplissent un cercle de grandes vacuoles rangées autour de l'axe noyau-pôle nucléaire. La limite vacuolaire est simple, mais, au moins du côté interne, elle est joutée par une membrane double présentant sur ses faces extérieures des grains denses rappelant des grains de Palade. Peut-être s'agit-il d'ergastoplasme. Le noyau est le plus souvent conique, avec sa base presque toujours au contact direct du plaste. Il possède une membrane double avec perforations vraisemblables, et un volumineux caryosome souvent hétérogène. Le contenu est granuleux; il n'y a pas de chromosomes nets.

Le sommet du cône nucléaire plonge dans l'appareil de Golgi.

Celui-ci est du type vésiculaire : il a plus de vésicules golgiennes que de lamelles doubles. Dans la phase immobile il ne manifeste pas d'orientation nette : celle-ci apparaît dans la spore : les membranes doubles convergent alors vers la masse dense du centrosome, vers lequel s'étend aussi le sommet du cône nucléaire. A partir du Golgi vers l'extérieur, il existe de très nombreuses vacuoles dont la taille peut atteindre celle de visibilité optique : il s'agit alors de l'appareil pulsatile.

Le flagelle s'insère sur le centrosome par l'intermédiaire d'un tube creux (*grain basal* de Fauré et Rouiller). Il a la structure habituelle.

Notons, enfin, sur toute la périphérie de l'organisme, l'existence de

vésicules claires, ou parfois à contenu dense, souvent appendues à la membrane, et parfois ouvertes à l'extérieur. Elles évoquent soit des corps mucigènes, soit des trichites, mais non visibles à l'appareil optique : il s'agit sans doute des éléments sécrétant la gelée palmellaire.

*Hydrurus foetidus*, Chrysomonade à un seul flagelle, montre, en somme, une complication plus grande de son plaste que celle des deux autres types décrits. Son Golgi est également différent, surtout dans la forme immobile.

(<sup>1</sup>) I. MANTON, *Proc. Leeds Phil. Soc.*, 6, 1955, p. 306-316.

(<sup>2</sup>) E. FAURÉ-FRÉMIET et C. ROULLER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2655.

(<sup>3</sup>) R. HOVASSE et L. JOYON, *Ibid.*, 244, 1957, p. 1675.

(Laboratoire de Protistologie et Cytologie,  
Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.)

RADIOBIOLOGIE. — *Effet des radiations  $\gamma$  sur le système enzymatique d'*Helleborus foetidus* L.* Note (\*) de M<sup>me</sup> CÉCILE SOSA-BOURDOUIL et M. PAUL BONET-MAURY, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Nous avons étudié la décroissance de l'activité phosphatasique, sous l'action des rayons  $\gamma$  du cobalt, des étamines sèches et pulvérisées d'*Helleborus foetidus*. Le rapport  $n/n_0$  de l'activité après irradiation à l'activité enzymatique initiale, décroît suivant la loi logarithmique en fonction de l'énergie fournie. Les courbes obtenues pour divers substrats phosphorés occupent des positions très voisines les unes des autres.

Dans un précédent travail, l'un de nous a mis en évidence l'activité enzymatique des divers organes des fleurs d'*Helleborus foetidus* L. notamment sur les acides nucléiques et sur divers substrats phosphorés (<sup>1</sup>).

Voulant mieux connaître le système enzymatique d'un organe desséché, sans extraction préalable des divers enzymes, et dans le but d'éviter au maximum les altérations possibles dues aux opérations d'extraction, nous avons eu recours (<sup>2</sup>) à la méthode d'irradiation suivant D. H. Lea et coll. (<sup>3</sup>).

Cette méthode permet en effet, d'évaluer les dimensions de la ou des particules ou molécules responsables de l'activité enzymatique, en soumettant la plante, fraîche ou sèche, à l'action de radiations ionisantes convenables, et en mesurant la baisse d'activité enzymatique pour des doses croissantes de rayonnements.

L'irradiation de la plante desséchée présente certains avantages sur celle de la plante fraîche et permet notamment de réduire l'action indirecte, due aux produits de radiolyse de l'eau, au profit de l'action directe du rayonnement sur le groupe actif.

Nous avons utilisé les rayons  $\gamma$  d'une source de cobalt 60 de 100 C.



environ donnant un débit d'exposition de 1000 à 2000 r/mn, suivant la position du tube irradié.

Les étamines d'Hellebore, préalablement débarrassées de leur pollen sont séchées dans le vide et broyées. Une partie du matériel est transvasée dans des tubes de pyrex et soumis à un vide de 0,05 mm de mercure à l'aide d'une pompe à palettes; les tubes ainsi privés d'oxygène sont fermés à la lampe et soumis au rayonnement  $\gamma$ , à la température de 18 à 20° pendant des temps variables allant de 0 à 20 jours (<sup>4</sup>). Des doses de l'ordre de  $10^7$  r sont nécessaires pour faire disparaître la plus grande partie de l'activité enzymatique. Les tubes ensuite placés à + 4° sont ouverts au moment de l'essai.

Les mesures de l'activité phosphatasique ont été faites dans les conditions déterminées par une étude préalable, où l'on a examiné l'action de la température, du pH, de la concentration enzymatique et du substrat.

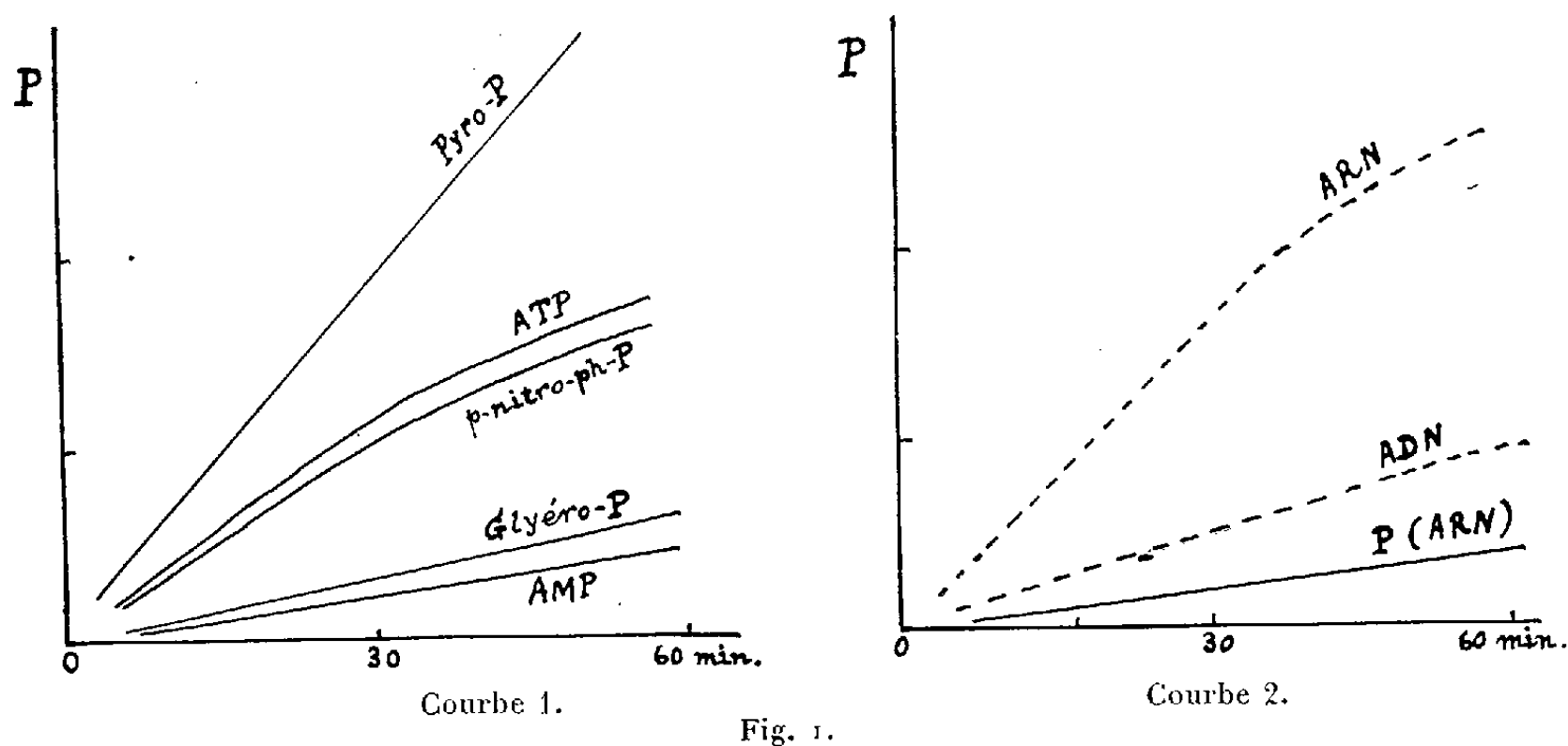


Fig. 1.

Les substrats employés sont les suivants :  $\alpha$  et  $\beta$ -glycérophosphate, *p*-nitro-phényl-phosphate et pyrophosphate de sodium, adénosine monophosphate (AMP) et adénosine triphosphate de Na (ATP), acide ribonucléique (ARN) (de la levure) et acide désoxyribonucléique (ADN) (du thymus de veau).

Le dosage du phosphore libéré sous forme orthophosphorique est effectué suivant les cas par la méthode de Briggs-Doisy-Bell ou celle de Lowry et Lopez. Le *p*-nitrophénol est dosé en milieu alcalin par spectrophotométrie. L'activité enzymatique sur les acides nucléiques est déterminée après précipitation de la fraction à haut poids moléculaire par la solution d'acétate d'uranyle dans l'acide trichloracétique (1,5 % dans l'acide trichloracétique au 1/10<sup>6</sup>) et dosage du phosphore du filtrat avant et après minéralisation.

Les courbes de la figure 1 expriment la quantité de phosphore libéré en fonction du temps par 10 mg de poudre d'Hellebore sur 2 ml de solution 2 M/100 des divers substrats à 30° et pH 6. La courbe 2 donne les résultats relatifs au dosage du phosphore dans le filtrat après précipitation par le réactif à l'acétate d'uranyle.

Le matériel ainsi défini est soumis à l'action des rayons  $\gamma$  du cobalt et les activités enzymatiques restantes mesurées suivant les mêmes méthodes. Nous obtenons ainsi les courbes suivantes, en fonction des doses d'exposition exprimées en roentgens, le rapport  $n/n_0$  de l'activité enzymatique restante à l'activité initiale étant porté en ordonnées logarithmiques (courbes 3 et 4).

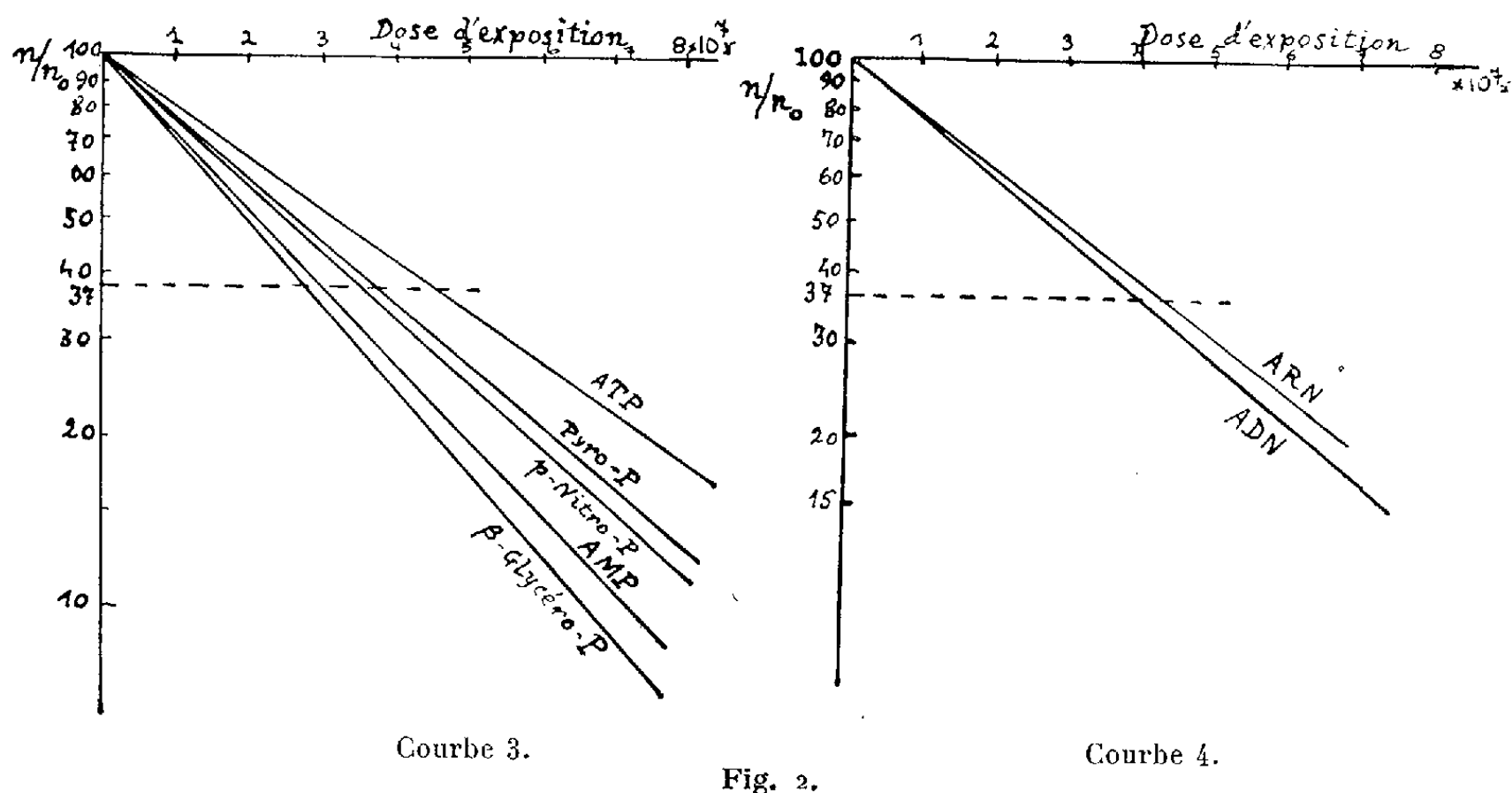


Fig. 2.

Dans l'ensemble des cas étudiés, les données expérimentales confirment que la valeur  $n/n_0$  est une fonction logarithmique de l'énergie rayonnante fournie. L'ensemble des courbes forme un étroit faisceau qui comprend les résultats relatifs à l'action phosphatasique sur les divers substrats et à l'action dépolymérisante sur les acides nucléiques.

Il convient de remarquer que l'activité enzymatique sur ces derniers corps est accompagnée d'une libération partielle d'acide phosphorique, différemment de ce qu'on obtient par des nucléases purifiées et cristallisées. Quant à l'action phosphatasique proprement dite, l'activité est exprimée par la libération globale d'acide orthophosphorique. Les résultats qu'on peut obtenir avec des préparations enzymatiques purifiées ne sont donc pas exactement comparables à ceux obtenus avec l'organe intégral.

Il est toutefois remarquable qu'on aboutisse, malgré la diversité des substrats examinés, à des courbes très voisines les unes des autres.

(\*) Séance du 12 juin 1957.

(<sup>1</sup>) C. SOSA-BOURDOUIL, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1098.

(<sup>2</sup>) *Ibid.*, 242, 1956, p. 1510.

(<sup>3</sup>) D. H. LEA, K. H. SMITH, B. HOLMES et R. MARKHAM, *Parasitology*, 36, 1944, p. 110.

(<sup>4</sup>) M<sup>lle</sup> Deysine a effectué les irradiations sur la poudre d'Hellebore.

TOXICOLOGIE. — *Sur la répartition du thallium radioactif chez le Rat*. Note (\*)  
de MM. RENÉ TRUHAUT, PAUL BLANQUET et LUCIEN CAPOT, présentée par  
M. René Fabre.

L'expérimentation sur des rats nouveau-nés a permis de mettre en évidence la diffusibilité du thallium qui s'accumule cependant dans les glandes salivaires et, au moins précocement, dans les glandes endocrines, la thyroïde en particulier. La localisation au niveau du poil a été démontrée.

Dans le but de confirmer ou de préciser les résultats antérieurement obtenus par l'un de nous (<sup>1</sup>) dans l'étude par spectrographie d'émission de la répartition du thallium dans l'organisme, nous avons fait appel à <sup>204</sup>Tl émetteur  $\beta$  pur, énergie : 0,765 MeV; période, 4 ans, utilisé sous forme de sulfate thalleux  $\text{SO}_4\text{Tl}_2$  (activité spécifique, 20 Mc/mg de thallium) injecté par voie sous-cutanée. Pour la détermination de la radioactivité des organes, nous avons employé un compteur — 1,8 mg/cm<sup>2</sup>, en opérant sur des mélanges homogénéisés d'organes homologues examinés en couche mince.

Nous avons expérimenté sur des rats nouveau-nés qui, comme l'a montré l'un de nous (<sup>1</sup>), constituent un matériel de choix pour l'étude des effets toxiques du thallium et en particulier de son action inhibitrice sur la pousse des poils.

*Première série d'expériences.* — a. Quatre rats d'une même portée reçoivent successivement, 4 jours et 9 jours après leur naissance, 50  $\mu\text{g}$ , puis 250  $\mu\text{g}$  de thallium. Le sacrifice des animaux intervient 4 jours (2 animaux) ou 22 jours (2 animaux) après la deuxième injection.

Le tableau I rassemble les chiffres obtenus, exprimés en nombre de coups/mn/mg d'organe frais.

b. Neuf rats d'une même portée reçoivent, à deux reprises, 4 jours et 9 jours après leur naissance, 250  $\mu\text{g}$  de thallium. Le sacrifice des animaux intervient 3 jours (3 animaux), 5 jours (3 animaux) et 7 jours (3 animaux) après la deuxième injection.

Parallèlement, 11 animaux d'une autre portée reçoivent, 4 jours et 8 jours après leur naissance, 250  $\mu\text{g}$  de thallium, le sacrifice intervient 10 jours (3 animaux), 13 jours (3 animaux), 14 jours (3 animaux) et 20 jours (2 animaux) après la deuxième injection.

TABLEAU I.  
*Localisation du radio thallium chez le Raton ayant reçu 50 µg, puis 250 µg de SO<sub>4</sub>Tl<sub>2</sub> respectivement 4 jours et 9 jours après la naissance.*

	Premier lot. Sacrifice 4 jours après la 2 <sup>e</sup> injection. (nombre de coups/mn par mg d'organe frais).	Deuxième lot. Sacrifice 22 jours après la 2 <sup>e</sup> injection. (nombre de coups/mn par mg d'organe frais).
Thyroïde.....	157	4
Testicules.....	145	0
Pancréas.....	110	3
Hypophyse.....	98	0
Surrénales.....	91	0
Thymus.....	70	1,75
Poumons.....	95	0
Foie.....	67	2
Cerveau.....	59	0,5
Peau.....	38	1,4
Poils.....	non examinés	6,5

TABLEAU II.  
*Localisation du radiothallium chez le Raton ayant reçu à deux reprises, soit 4 jours et 9 jours (1<sup>re</sup> portée), soit 4 jours et 8 jours (2<sup>e</sup> portée) après la naissance, 250 µg de SO<sub>4</sub>Tl<sub>2</sub>.*

	Première portée. Sacrifice après la 2 <sup>e</sup> injection (activité exprimée en coups/mn par mg d'organe frais).			Deuxième portée. Sacrifice après la 2 <sup>e</sup> injection (activité exprimée en coups/mn par mg d'organe frais).		
	3 jours.	5 jours.	7 jours.	10 jours.	13 jours.	14 jours.
Thyroïde.....	56	17	4	23	10	17
Ovaires.....	7,2	20	7	11	24,7	15
Pancréas.....	44	14,6	11	6,1	9,6	14,6
Hypophyse....	30	0	0	10	0	0
Surrénales....	50	13	8,5	10	6,1	11
Thymus.....	22	17,2	7,7	3,5	4,4	10
Poumon.....	19,5	12,7	11,3	3,6	8,5	6
Foie.....	14,9	11,9	8,2	1	2,2	6,3
Cerveau.....	11,9	5,7	3	2,8	2,7	2,9
Muscle.....	24,3	14,5	8,5	7,2	8,6	6,9
Rein.....	32	16,7	8,8	9,3	13,5	5,7
Rate.....	27,1	27,5	10	5,6	4	6
Salivaires.....	24	14,1	6,6	7,4	10,5	9,8
OEil.....	16	9,1	6	1,9	5,2	5,4
Peau.....	12	3,9	2,6	3,3	2,7	6,2

Le tableau II rassemble les résultats obtenus pour les divers organes, cependant que le tableau III concerne la localisation dans le système pileux. Nous devons préciser que, alors que chez les témoins la pousse du

poil se manifeste en général entre le 8<sup>e</sup> et le 10<sup>e</sup> jours après la naissance, les animaux intoxiqués restent absolument dépourvus de poils autres que les poils sensoriels jusqu'au 20<sup>e</sup> jours environ.

TABLEAU III.

*Localisation du thallium dans le système pileux chez le Raton ayant reçu, à deux reprises, 4 jours et 8 jours après la naissance, 250 µg de SO<sub>4</sub>Tl<sub>2</sub>. (Animaux sacrifiés 20 jours après la 2<sup>e</sup> injection.)*

	Nombre de coups/mm par mg.
Poils longs.....	31
Duvet.....	29

La lecture des divers tableaux met en évidence les faits suivants :

1<sup>o</sup> Comme l'un de nous l'avait déjà montré <sup>(1)</sup>, le thallium manifeste une très grande diffusibilité et se retrouve pratiquement dans tous les organes. Ainsi, sa parenté chimique avec les alcalins trouve son reflet dans sa destinée métabolique.

2<sup>o</sup> Chez les animaux sacrifiés peu de temps après l'intoxication, on note une activité marquée au niveau des glandes endocrines et en particulier de la thyroïde, de l'hypophyse, des testicules et des surrénales. Cette localisation endocrinienne, déjà vue par l'un de nous <sup>(1)</sup> et aussi par Thyresson <sup>(2)</sup>, est d'ailleurs fugace et disparaît rapidement (tableau I) pour faire place à une diffusion généralisée. Elle est néanmoins intéressante à souligner, puisque, pour beaucoup d'auteurs et en particulier pour Buschke et coll. <sup>(3)</sup>, le point d'attaque du toxique serait le système endocrinien.

3<sup>o</sup> En dehors d'une localisation rénale précoce, il faut souligner la présence d'une quantité relativement importante du toxique dans les glandes salivaires, déjà observée par spectrographie <sup>(1)</sup>. Cette élimination salivaire rapproche le thallium des métaux lourds générateurs de lésions rénales, et en particulier du mercure et du plomb.

4<sup>o</sup> Enfin, lorsque les poils, dont l'inhibition de croissance constitue l'un des signes pathognomoniques de l'action du toxique, commencent à pousser, la localisation du métal se révèle très intense à leur niveau. Cette accumulation est intéressante à souligner, puisque pour beaucoup d'auteurs et en particulier pour G. Truffi <sup>(4)</sup>, l'action alopeciante du thallium résulterait, non pas d'une action toxique générale, mais d'une atteinte directe de l'appareil pileux, analogue à celle que réalisent les rayons X.

(\*) Séance du 24 juin 1937.

(1) R. TRUHAUT, *Thèse Doctorat ès-sciences*, Paris, 1952; cf. également : *C. R. 2<sup>e</sup> Congrès de Biochimie*, Paris, juillet 1952, p. 441.

(2) *Acta Dermat. Venerologica*, 30, 1950, p. 9-26.

(<sup>3</sup>) A. BUSCHKE et B. PEISER, *Ergebnisse der Allgemeinen Pathol.*, 25, 1931, p. 1-57.

(<sup>4</sup>) *Arch. Ital. Dermat.*, 1927, p. 1-88; cf. également : *Giorn. Ital. Dermat.*, 70, 1929, p. 872-879.

(Laboratoire de Toxicologie, Faculté de Pharmacie, Paris.)

VIROLOGIE. — *Action de la cortisone sur la multiplication du virus de la mosaïque du tabac.* Note (\*) de MM. LÉON HIRTH et JOSEPH STOLKOWSKI, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude de la multiplication du virus de la mosaïque du tabac en disques de feuilles immergés de *N. tabaccum* ainsi que l'étude de la formation des lésions locales sur *N. glutinosa* en présence de cortisone, montrent qu'il existe une action de cette substance sur la multiplication du virus, action qui s'exerce dans des sens opposés suivant les conditions expérimentales.

On sait que les hormones corticostéroïdes influencent les échanges ioniques des cellules animales (<sup>1</sup>) et végétales (<sup>2</sup>) avec leur milieu, et que ces processus sont la conséquence de l'action initiale de ces hormones sur le métabolisme cellulaire, par exemple sur le métabolisme glucidique (<sup>3</sup>). On sait aussi que les ions influencent la multiplication des virus végétaux (<sup>4</sup>). Ces virus sont des ribonucléoprotéines, et comme les corticoïdes ont une action marquée sur le métabolisme protidique, nous avons été amenés à rechercher s'ils pouvaient agir sur la multiplication des virus végétaux.

*Conditions expérimentales.* — Nous avons opéré sur le virus de la mosaïque du tabac; l'hormone utilisée était la cortisone, sous forme d'acétate, en solution aqueuse saturée. L'acétate de désoxycortisostérone a été également employé mais il s'est montré toxique pour les feuilles et a été abandonné. Les essais ont été effectués en toutes saisons, depuis le mois de décembre 1953.

Nous avons étudié, d'une part la *multiplication* du virus dans les feuilles de *Nicotiana tabaccum*, variétés P 19 et White Burley, d'autre part la *formation de lésions locales* sur les feuilles de *Nicotiana glutinosa*.

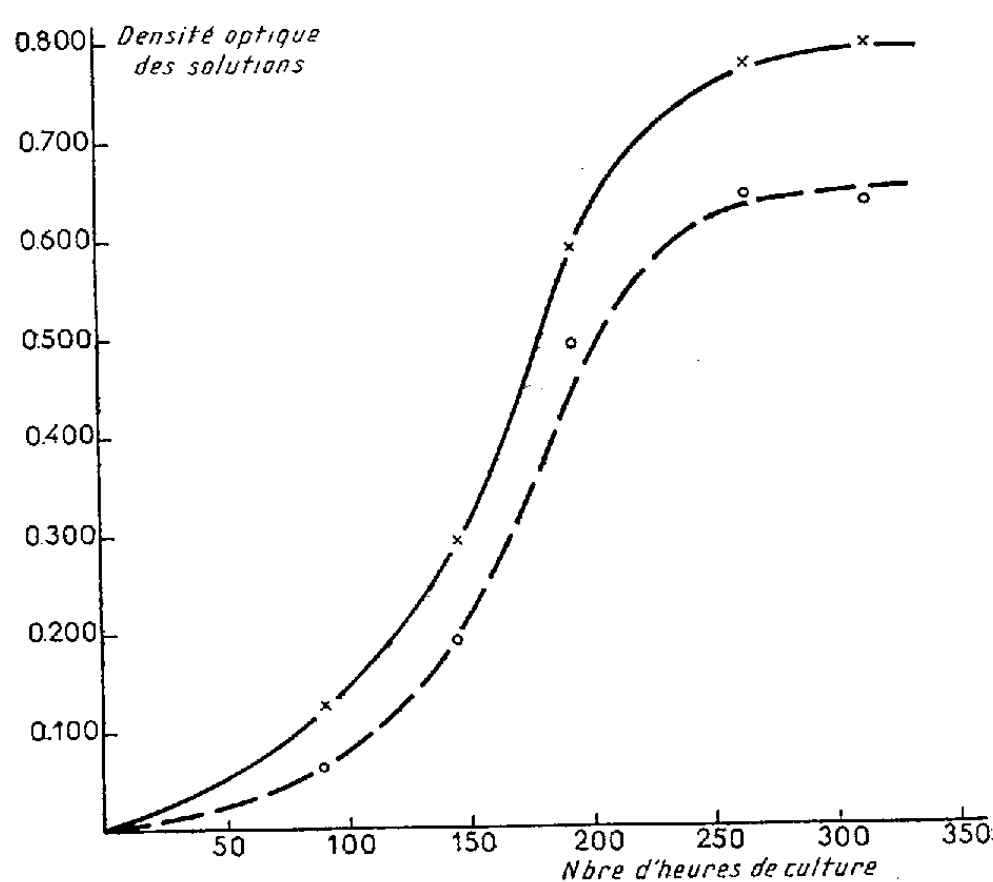
Les feuilles sont inoculées *in situ* 24 h avant l'emploi, avec une suspension de virus purifié à la concentration moyenne de  $10^{-3}$  g/l.

Avec *N. tabaccum* on prélève sur chaque demi-feuille des disques égaux qu'on place en survie pendant 6 à 8 jours dans du milieu de Knop au demi (avec ou sans glucose) contenant (traitées) ou ne contenant pas (témoins) de la cortisone à la concentration finale de 3,5 mg pour 100 ml. Avec *N. glutinosa* on utilise des demi-feuilles entières dans les mêmes conditions ou les feuilles *in situ*, une moitié servant de témoin, l'autre moitié (traitée) étant frottée avec une solution de cortisone.

Les disques ou les feuilles sont exposés à une lumière faible ou laissés à l'obscurité. Dans les expériences de ce type les cellules au sein desquelles le virus se développe ne se divisent pratiquement pas : le virus se multiplie alors dans des cellules à l'état statique. Nous avons également effectué une expérience en culture de tissus à l'aide de fragments de crown-gall de tabac préalablement virosés et cultivés pendant deux mois sur milieu de Knop au demi gélosé.

A l'issue de ces expériences on dose le virus dans les disques, suivant une technique qui a été décrite dans des publications antérieures <sup>(4)</sup>, ou bien on compte les lésions formées s'il s'agit de *N. glutinosa*.

*Résultats.* — En automne, pendant les mois d'octobre, mais surtout de novembre et de décembre, on observe une *activation* de la multiplication du virus de la mosaïque du tabac sous l'influence de la cortisone. La courbe de multiplication ci-dessous, établie avec la variété P 19 de *N. tabaccum*, montre que cette action s'exerce dès le début de l'expérience.



Multiplication du virus de la mosaïque du tabac en disques de feuilles immergés.  
 Courbe en trait plein : multiplication du virus en présence de cortisone (traité).  
 Courbe en tirets : multiplication du virus en l'absence de cortisone (témoin).

On retrouve des résultats identiques en utilisant la variété White Burley. Mais on remarque que l'activation diminue au cours de l'hiver et l'on obtient finalement, au printemps, une *inhibition* marquée de la multiplication du virus. Le tableau ci-dessous groupe les résultats de quelques-unes des expériences réalisées.

La lecture du tableau montre que l'écart entre deux séries de disques symétriques traités de façon identique est de 1,5 % dans le cas envisagé,

il est en moyenne de 4 % et n'a jamais dépassé 7 % dans le cas le plus défavorable que nous ayons obtenu. On voit alors que les écarts entre traités et témoins sont significatifs dans la plupart des cas.

Dates.	Conditions.	Concentration (*) en virus (densité optique).	Nombre de mesures.	Écarts entre les témoins et les traités (%).
<i>Séries témoins.</i>				
—	Lumière	1 <sup>re</sup> série 465 série symétrique 458	11	1,5
<i>Essais.</i>				
1-8 déc. 1956.....	Lumière	{ Témoins 410 Traités 490 }	11	+19
28 déc. 1956 au 4 janvier 1957..	Lumière	{ Témoins 598 Traités 675 }	12	+12
7-15 mars 1957.....	Obscurité	{ Témoins 579 Traités 625 }	12	+ 8
4-11 mai 1957.....	Lumière	{ Témoins 391 Traités 349 }	10	-13
2-10 juillet 1956.....	Lumière	{ Témoins 392 Traités 382 }	12	- 2,5

(\*) Les chiffres donnés représentent la teneur moyenne en virus de deux disques, exprimée en divisions de l'appareil de Beckman.

L'influence de la cortisone sur la formation des lésions locales de *N. glutinosa*, étudiée en décembre 1954 et en mars 1955 sur feuilles immergées s'est manifestée par une augmentation de la moyenne du nombre des lésions formées, augmentation significative qui a atteint jusqu'à 49 %. En mai 1957, nous n'avons eu que 9,2 % d'augmentation (non significatif). Les feuilles traitées *in situ* par la cortisone forment également plus de lésions que les autres. Enfin, l'action de la cortisone sur la multiplication du virus en culture de tissus s'est traduite par une stimulation du processus.

*En résumé*, nous avons obtenu une activation de la multiplication du virus pendant les mois où les jours sont courts; par contre, l'inhibition s'observe quand les tabacs, cultivés en serre, sont soumis aux grandes journées d'éclairement, autrement dit quand les cellules vertes ont une activité chlorophyllienne marquée. Or, des résultats préliminaires que nous avons obtenus nous permettent de penser que la synthèse du virus pourrait se faire indépendamment dans les chloroplastes et dans le cytoplasme et serait influencée en sens inverse par la cortisone dans ces deux constituants cellulaires, ce qui permettrait de comprendre l'aspect saisonnier des phénomènes observés. C'est ce que nous nous efforcerons de préciser dans nos prochaines recherches.



(\*) Séance du 24 juin 1957.

(<sup>1</sup>) A. REINBERG et J. STOLKOWSKI, *Ann. d'Endocrin.*, 13-4, 1952, p. 599-609.

(<sup>2</sup>) E. J. CONWAY et D. HINGERTY, *Bioch. J.*, 55-3, 1953, p. 447-454.

(<sup>3</sup>) J. STOLKOWSKI et A. REINBERG, *Ann. d'Endocrin.*, 17-2, 1956, p. 137-159.

(<sup>4</sup>) L. HIRTH, R. GALZY et P. SLIZEWICZ, *Comptes rendus*, 224, 1957, p. 258.

(Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Pasteur  
et Laboratoire d'Anatomie comparée de la Sorbonne.)

VIROLOGIE. — *Origine virale d'une Rhino-amygdalite contagieuse du Chien.*  
Note (\*) de MM. MICHEL FONTAINE, ANDRÉ RICQ, ABEL BRION et PIERRE GORET,  
présentée par M. Gaston Ramon.

M. Fontaine, A. Ricq, A. Brion et P. Goret ont isolé, cliniquement, une rhino-amygdalite contagieuse dans le groupe des maladies épizootiques du Chien. Ils ont réussi à la reproduire expérimentalement en série avec des inoculats exempts de bactéries, obtenus par filtration de matériel prélevé dans les amygdales de chiens malades, ou sur la muqueuse nasale.

Une maladie infectieuse, contagieuse, inoculable, due à un ultra-virus spécifique, peut être individualisée du groupe des maladies virales canines confondues cliniquement entre elles : elle sévit à l'état épizootique et peut être appelée, en raison des éléments qui la composent, *la rhino-amygdalite contagieuse du Chien*. Cette maladie est caractérisée par une évolution diphasique comportant une période d'amygdalite et de rhinite et une période tardive de complications diverses. Elle existe actuellement dans plusieurs départements de l'Ouest et du Centre de la France, procédant par éclosions multiples dans de petites localités rurales pour se répandre ensuite insidieusement sur une vaste contrée. Dans un nouveau foyer, elle frappe d'abord les chiens adultes, après une fatigue physique, et prend une allure très contagieuse dans les collectivités canines ; lorsqu'elle touche une agglomération citadine, ses caractères épizootologiques se modifient et elle prend l'aspect d'une maladie sporadique. On peut estimer actuellement à plusieurs milliers le nombre des chiens qui ont succombé à l'épizootie, depuis deux ans environ, dans notre pays.

Les symptômes débutent par une fièvre modérée et éphémère, concomitante d'une amygdalite d'apparition brusque mais d'évolution lente par la suite, accompagnée toujours d'une inflammation plus ou moins expressive cliniquement, de la muqueuse des cavités nasales profondes.

La maladie peut se borner à cette simple manifestation, mais le plus souvent elle se complique d'une conjonctivite et d'une rhinite purulente, d'un catarrhe muqueux et douloureux des premières voies respiratoires, de broncho-pneumonie et, ultérieurement encore, de symptômes nerveux variés. Dans quelques cas, l'évolution qui est normalement de quelques

semaines peut être raccourcie à quelques jours par l'apparition précoce d'une encéphalite. Cliniquement cette maladie nous paraît ressembler étrangement à celle qui a été décrite sous le nom de broncho-pneumonie contagieuse des chiens adultes par Röbert <sup>(1)</sup>, Deich <sup>(2)</sup>, Lucet <sup>(3)</sup>, Mennerat <sup>(4)</sup> et par Bressou <sup>(5)</sup>, Rossi <sup>(6)</sup> sans identification. Il semble que ce soit elle dont parle Liégeois <sup>(7)</sup> en tant que « grippe canine ».

Les examens nécropsiques ne révèlent rien de caractéristique si ce n'est l'inflammation précoce du pharynx et des cavités nasales profondes. L'étude histologique des amygdales montre, outre des lésions inflammatoires subaiguës, des lésions cellulaires assez rares dont nous ne pouvons pas encore préciser la signification : d'une part, volumineux éléments ronds à noyau rejeté à la périphérie et à cytoplasme homogène acidophile; d'autre part, cellules d'aspect lymphocytaire dont le cytoplasme contient trois à six corpuscules à centre bleuté, réunis en grappe par une substance colorée en rouge par la méthode de Mann.

Considérant ces données cliniques, épizootologiques, histologiques et tenant compte des recherches bactériologiques, des inoculations aux animaux de laboratoire (Lapin, Cobaye, Souris, Furet) qui sont tous réfractaires, et des épreuves sérologiques, nous avons constaté que cette maladie est différente de la maladie de Carré, de l'hépatite contagieuse de Rubarth, de la néo-rickettsiose canine. Elle ressemble à la maladie américaine dite « *House-dog-disease* » <sup>(8)</sup>, mais cette dernière atteint exclusivement les chiens d'appartement et, de préférence, les jeunes sujets; il nous est impossible de l'assimiler à la fièvre catarrhale de Towson <sup>(9)</sup> car les données fournies par cet auteur sont insuffisantes.

L'expérimentation montre que seul le Chien est réceptif à l'inoculation par pulvérisation nasale et pharyngienne, réalisée sous forte pression à l'appareil Carbatom, de filtrat d'amygdales de chien malade, alors qu'on ne peut pas obtenir la maladie expérimentale en utilisant le foie, la rate, la moelle osseuse, le rein, le tissu nerveux, ni les bactéries isolées des amygdales. La maladie expérimentale se traduit par l'apparition, après quatre jours en moyenne d'incubation, d'une amygdalite prononcée pouvant aller jusqu'à l'apparition sur les glandes d'un fin piqueté hémorragique; une rhinite et parfois une conjonctivite accompagnent l'inflammation des amygdales; en général, une légère hyperthermie, qui dure 24 à 48 h, marque le début des symptômes généraux qui restent le plus souvent discrets. Une anorexie due à la douleur pharyngée est constante. Dans un délai variable, des complications diverses peuvent survenir avec d'ailleurs la possibilité d'une extériorisation rapide d'une infection par un autre virus (virus de Rubarth notamment) demeuré jusque-là à l'état latent. L'examen histologique des amygdales décèle des lésions identiques à celles constatées dans la maladie naturelle.

La maladie est transmissible au Chien, en série, avec une incubation moyenne de quatre jours. Les organes virulents sont les muqueuses des cavités nasales et les amygdales. Le virus résiste au froid ( $-10^{\circ}\text{C}$ ) pendant plus de deux mois, ainsi qu'aux antibiotiques majeurs. Les animaux jeunes sont peu réceptifs dans les conditions naturelles, mais les très jeunes chiens neufs sont sensibles expérimentalement. La maladie se transmet par cohabitation et par contagion indirecte, le virus pénétrant dans l'organisme par les voies nasale et pharyngienne.

Après avoir exercé son effet pathogène sur les organes réceptifs, le virus permet la multiplication secondaire d'une flore microbienne locale responsable de suppurations. Cette complication peut être prévenue par la thérapeutique antibiotique. Enfin il arrive éventuellement que l'infection extériorise une autre virose latente.

On peut retrouver, dans le système nerveux de quelques animaux morts de maladie naturelle, des toxoplasmes dont le rôle nosogène nous échappe. Les symptômes nerveux, tardifs le plus souvent, reconnaissent une origine complexe où s'intriquent tout à la fois l'action propre du virus, l'effet des germes secondaires développés dans la région ethmoïdale, et, très probablement, des réactions secondaires de l'organisme à l'agression infectieuse.

*En conclusion*, nous avons isolé, parmi les maladies contagieuses épizootiques du Chien, une affection due à un ultra-virus dont le terrain d'élection paraît être l'amygdale et les cavités nasales, et qui présente certains caractères des adéno-virus de l'Homme. Nous avons réussi à reproduire expérimentalement avec des filtrats cette maladie pour laquelle nous proposons le nom de *rhino-amygdalite contagieuse du Chien*. Nous faisons actuellement une étude particulière du virus, notamment de ses propriétés antigéniques et de la possibilité de sa culture.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(<sup>1</sup>) *Sächs. Veterinärbericht*, 49, 1894, p. 133.

(<sup>2</sup>) *Ibid.*, 38, 1903, p. 82.

(<sup>3</sup>) *Rec. Méd. Vét.*, 5, 1898, p. 365.

(<sup>4</sup>) *Soc. centr. Méd. Vét.*, 73, 1920, p. 252.

(<sup>5</sup>) *Rev. Gén. Méd. Vét.*, 26, 1917, p. 533.

(<sup>6</sup>) *Bull. Soc. Sc. Vét. Lyon*, 32, 1929, p. 138.

(<sup>7</sup>) *Traité de Médecine des animaux domestiques*, Duculot, Gembloux, 1955.

(<sup>8</sup>) L. et G. WHITNEY, *The Distemper Complex Practical Science*, Publishing Co., Orange, Connecticut, 1953.

(<sup>9</sup>) *Vet. Rec.*, 39, 1947, p. 203.

(École Nationale Vétérinaire d'Alfort,  
Services de Médecine et de Bactériologie.)

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

## COMITÉ SECRET.

Après discussion, l'Académie des Sciences adopte les suggestions suivantes du **COMITÉ CONSULTATIF DU LANGAGE SCIENTIFIQUE** :

1. Le mot « mantisse » possédant le sens de partie décimale du logarithme d'un nombre, ne doit pas être utilisé pour désigner l'ensemble des chiffres caractéristiques du nombre.
2. Le mot « décade » ne doit pas être utilisé pour désigner une puissance de dix intervenant dans le rapport de deux nombres.
3. Le mot « test » étant admis avec le sens de « critère » ou d'« épreuve », le mot « tester » doit être réservé pour désigner l'action de faire un testament et ne doit pas être utilisé avec le sens d'éprouver.
4. Le mot « écliptique » est indiqué comme étant du genre féminin par tous les dictionnaires mais on doit constater que l'usage des astronomes est de dire et d'écrire « l'écliptique moyen » et par conséquent de considérer ce mot comme étant du genre masculin.
5. L'emploi de l'expression « année-lumière » est absolument condamné. On doit dire et écrire « année de lumière » : unité de longueur représentée par la distance parcourue par la lumière en une année.
6. Les mots « dimensionner », « dimensionnement » ne sont pas admis pour désigner l'action de prévoir des dimensions ou d'établir un projet d'encombrement pour un dispositif ou une machine.
7. L'adjectif « volumique » est recommandé de préférence à « voluminique » pour désigner un caractère ou une propriété relatif à l'unité de volume (exemple : masse volumique : masse de l'unité de volume).
8. Le mot « transducteur » est admis pour désigner « tout système ou dispositif intermédiaire qui, recevant de l'énergie en provenance d'un ou plusieurs systèmes ou milieux, fournit à un ou plusieurs autres systèmes ou milieux une énergie de même nature ou de nature différente de l'énergie reçue en correspondance avec celle-ci ».
9. Le mot « effluer » pour désigner le fait pour un organe électrique d'émettre des effluves est admis.  
Le mot « effluveur » pour désigner l'appareillage destiné à produire volontairement des effluves est admis.
10. Il est recommandé d'orthographier « positon » et non « positron » pour désigner le nom de la particule élémentaire de même masse que l'électron mais de charge opposée. L'association d'un électron et d'un positon doit être désignée sous le nom de « positonium » et non pas « positronium ».

11. L'emploi du mot « protonation » n'est pas admis pour désigner la fixation d'un proton sur une molécule.

12. L'expression « indice d'exposition » est admise pour désigner en photographie l'indice exprimant la coordination entre la durée d'exposition et l'ouverture du diaphragme, l'expression « indice de lumination » étant écartée.

13. Les termes « passivation » (opposé à activation), « passiver », « passivant » sont admis. (Un élément ou un agent « passivant » rend passif un alliage.)

14. Le mot « éluer » est admis pour désigner en chromatographie l'action de retirer une substance adsorbée sur un support à l'aide d'un liquide auxiliaire.

Les termes « élution », « éluat », « éluant » sont également admis.

15. Le mot « lyophilisation » est admis avec le sens d'« opération permettant d'isoler à l'état sec une substance primitivement dissoute dans l'eau ou imbibée d'eau en lui conservant ses propriétés initiales d'affinité pour l'eau. Cette opération consiste essentiellement à congeler la solution de la substance ou la substance imbibée d'eau, puis à éliminer complètement l'eau par sublimation sous vide poussé ».

16. Les termes « cryodéshydratation », « cryodéshydraté » ne sont pas admis.

17. Les dénominations géographiques françaises doivent être utilisées d'une façon générale. Toutefois il est souhaitable de conserver intacts en totalité les noms de montagnes, de cours d'eau ou de localités (*Sierra Morena*, *Djebel Mansour*, *Rio Verde*) toutes les fois que l'objet géographique désigné ne possède pas de nom universellement connu en français.

Les règles adoptées par l'Institut géographique national doivent être suivies de préférence.

18. En géologie et en géographie physique, les termes « competent », « incompetent », « competence », « incompetence » ne doivent pas être utilisés avec leurs sens anglo-saxons.

En *géologie*, lorsque deux couches normalement superposées présentent des paramètres physiques différents (la plasticité par exemple) et se déforment indépendamment l'une de l'autre, pour désigner la propriété des couches on utilisera les adjectifs « harmonique » (pour « competent »), « dysharmonique » (pour « incompetent »). Pour désigner le résultat on utilisera les expressions « harmonie de plissement » (pour « competence »), « dysharmonie de plissement » (pour « incompetence »). Cette dernière expression ayant déjà été introduite par M. Lugeon.

En *géographie physique*, l'emploi du mot « competence » transposé de l'américain, utilisé pour exprimer l'aptitude d'un cours d'eau ou d'un flot marin à débayer ou à transporter des matériaux, doit être évité. Dans ce cas, on devra utiliser les termes « aptitude » (au déblaiement), « inaptitude » (au déblaiement).

19. L'emploi en géologie de l'expression « bone-bed » avec le sens de « couche très mince d'ossements fossilisés » est admis.

20. Le mot « courantomètre » pour désigner un appareil servant à mesurer la vitesse des courants marins n'est pas admis parce que constitué de deux racines de deux langues différentes. Le mot « rhéomètre » doit être utilisé quelle que soit la nature de l'écoulement dont la vitesse est mesurée.

21. La science de la classification doit être désignée sous le nom de « Taxinomie » (et non pas « taxonomie » utilisé en botanique avec un sens différent).

22. L'emploi du mot « induction » en biologie est admis avec le sens de « phénomène dont la manifestation ne suit la cause qu'avec un certain retard et pouvant persister après cessation de la cause ».

Le mot « induction » ne doit pas être employé avec le sens de détermination.

23. L'emploi du mot « multycopie » est recommandé pour désigner la reproduction des textes par un procédé mécanique distinct de l'imprimerie, de préférence aux termes polycopie, multigraphie, etc.

La séance est levée à 16 h 55 m.

L. B.

---

*ERRATA.*

—

(Comptes rendus du 6 mai 1957.)

Note transmise le 15 avril 1957, de M. *Gilbert Amat*, M<sup>me</sup> *Marie-Louise Grenier-Besson* et M. *Herman Z. Cummins*, Sur le signe de la constante  $q$  du dédoublement du type  $l$  :

Page 2380, 25<sup>e</sup> ligne, équation (5), *au lieu de*

$$(5) \quad q^0 = \frac{B_e^2}{2\omega_s} \left\{ 1 + 4 \sum_{s'} (\zeta_{ss'})^2 \frac{\omega_{s'}^2 - \omega_s^2}{\omega_{s'}^2} \right\},$$

*lire*

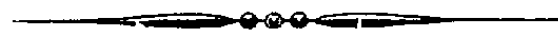
$$(5) \quad q^0 = \frac{B_e^2}{2\omega_s} \left\{ 1 + 4 \sum_{s'} (\zeta_{ss'})^2 \frac{\omega_s^2}{\omega_{s'}^2 - \omega_s^2} \right\}.$$

Page 2381, 6<sup>e</sup> ligne, équation (7), *au lieu de*

$$(7) \quad q^0 = - \frac{B_e^2}{2\omega_s} \left\{ 1 + 4 \sum_{s'} (B_{ss'})^2 \frac{\omega_s^2}{\omega_{s'}^2 - \omega_s^2} \right\},$$

*lire*

$$(7) \quad q^0 = - \frac{B_e^2}{2\omega_s} \left\{ 1 + 4 \sum_{s'} (\zeta_{ss'})^2 \frac{\omega_s^2}{\omega_{s'}^2 - \omega_s^2} \right\}.$$



# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 8 JUILLET 1957.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** informe l'Académie qu'à l'occasion de la fête Nationale, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 17 juillet au lieu du lundi 15.

BIOLOGIE. — *Potentialités régénératrices dans la peau du Triton*  
(*Triton cristatus*). Note (\*) de M. **ÉMILE GUYÉNOT** et M<sup>lle</sup> **ANNE DROIN**.

La peau paraît être un facteur morphogène essentiel dans la régénération de la patte du Triton.

Pour essayer de déterminer quels tissus interviennent dans la formation d'un blastème de régénération, Guyénot (1928) (1) s'adressa au Lézard, *Lacerta muralis*, dont on sait qu'il régénère la queue, mais non les membres. Peut-on conférer à une patte le pouvoir régénérateur qui lui manque en lui greffant un tissu caudal ?

Sur le bras dépourvu de sa peau, l'auteur greffa un lambeau de peau de queue, dont la face interne avait été soigneusement grattée pour la débarrasser des fibres musculaires et du tissu conjonctif sous-cutané. Une fois la greffe reprise, le bras fut sectionné transversalement. Dans dix cas, il se forma, sur la surface de section, un bourgeon qui s'allongea en un organe caudiforme, long de 1 à 1,5 cm, dépourvu de squelette axial, mais dont les écailles étaient nettement de type caudal. Sur 40 lézards simplement amputés à travers le bras, opérés dans un autre but, il ne se produisit qu'une simple cicatrisation, sans trace de régénération.

On pouvait, semble-t-il, tirer de cette expérience deux conclusions : 1° La peau de queue greffée apporte, à un organe qui en est dépourvu, certaines conditions nécessaires à la formation d'un régénérat; 2° La peau de queue suffit à déterminer dans la différenciation de ce régénérat la réali-



sation d'une morphologie caudale. Elle apporte donc les potentialités correspondantes.

La première conclusion appelle quelques réserves. On a fait remarquer que Marcucci avait obtenu des régénérats de pattes antérieures chez *Lacerta muralis*. Il peut s'agir d'une question d'âge des sujets ou d'une différence raciale, car le nombre des races géographiques de ce lézard est élevé. Guyénot, en tout cas, n'a jamais observé de régénération après une section transversale du bras. Quoi qu'il en soit, la deuxième conclusion reste valable et montre que la peau suffit à déterminer la morphologie d'un régénérat.

Ce résultat nous a conduits à rechercher si les potentialités découvertes par Guyénot et ses collaborateurs (1948) <sup>(1)</sup> dans les différentes zones du territoire de la patte antérieure du Triton se trouvent également localisées dans la peau. Nous rappellerons seulement l'existence de la zone A ou orthotopique, constituée par le membre et sa région d'insertion : dévié dans cette zone, le nerf brachial fait pousser une patte simple, non invertie (le dos en haut), conforme à la latéralité. La zone C ou hétérotopique, comprise entre la zone A et une bande mince parallèle à la crête, produit, sous l'influence stimulatrice de la déviation d'un nerf, une patte duplicaturée non invertie; celle-ci comprend un composant primaire qui est de latéralité inverse (patte gauche à droite et réciproquement) et un composant secondaire en miroir.

1. *Grefte de peau de zone C à la place de la peau de bras.* — La peau du bras est fendue longitudinalement, sectionnée au ras de l'épaule et au niveau du coude, puis décollée et enlevée. A la place, on greffe un lambeau de peau prélevé au niveau de l'épaule dans la zone C. Après guérison, le bras est amputé transversalement, la section passant à travers la peau greffée.

On peut s'attendre à un résultat variable. L'ensemble des parties internes du bras tendent à provoquer comme normalement la production d'une patte simple; dans certains cas cependant, la tendance à la duplication, présente par hypothèse dans la peau greffée, pourrait se manifester.

En fait, sur 22 bras opérés et ayant régénéré, 8 ont donné des pattes simples, 8 des pattes hypotypiques, dont on ne peut rien dire et 6 des pattes duplicaturées (27 %). Cette proportion de pattes duplicaturées ne s'observe jamais après simple section transversale du bras et ne peut provenir que de l'action de la peau greffée.

2. *Expériences témoins.* — Dans 22 animaux, nous avons comme précédemment enlevé la peau du bras et greffé à la place, soit la peau qui venait d'être détachée, soit la peau d'une région neutre dépourvue de pouvoir régénérateur (région du flanc). Après guérison, l'amputation du bras fut pratiquée : il en résulta, dans 20 cas, la régénération d'une patte simple et,

dans 2 cas, celle d'une patte hypotypique. Les duplicatures observées précédemment n'étaient donc pas la suite du traumatisme, mais traduisaient une action morphogène spécifique de la peau greffée.

3. *Échange de peau entre les bras gauche et droit.* — Cette expérience avait pour but de vérifier l'idée que la duplication pouvait résulter d'un conflit entre potentialités de latéralité inverses. La peau du bras gauche fut greffée à la place du bras droit et réciproquement et l'amputation pratiquée après guérison à travers la peau greffée. Ici aussi, le résultat doit être variable, la régénération pouvant dépendre de l'action prépondérante d'un des deux composants en présence.

En fait, sur 32 pattes opérées, 22 ont régénéré une patte simple, 8 ont présenté une duplication et 2 une simple bifurcation d'un doigt qui n'a pas grande signification. Le pourcentage des duplicatures (25 %), qui ne s'observerait jamais après simple amputation, paraît lié à la peau greffée qui apporte des conditions d'asymétrie bilatérale inverses de celles du membre lui-même.

*Conclusions.* — Par son tissu conjonctif dermique, la peau intervient comme un facteur non exclusif, mais important, dans la détermination de la morphologie des régénérats.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *C. R. Soc. Biol.*, 99, 1928, p. 17.

(<sup>2</sup>) *Revue suisse de Zoologie*, 55, 1948, p. 1-120.

(Institut de Zoologie, Université de Genève.)

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **ROGER HEIM** :

*Les rouilles des légumineuses fourragères et spontanées*, par A.-LUCIEN GUYOT.

## CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Transactions of the International Astronomical Union. Vol. IX. *Ninth general Assembly held at Dublin, 29 August to 5 September 1955.*

2° *A Catalogue of 9 867 stars in the southern hemisphere with proper motions exceeding 0,"2 annually*, par WILLEM J. LUYTEN.

3° United States Atomic Energy Commission. *Major activities in the Atomic Energy Programs. January-June 1955.*

4° Academia Sinica. *Science Record. New Series. Vol. 1, n° 1.*

GÉOMÉTRIE. — *Sur un invariant de partition de l'ensemble des corps convexes de l'espace euclidien à  $n$ -dimensions.* Note de M. PAUL VINCENSINI, présentée par M. Paul Montel.

$\mathcal{E}$  désignant l'ensemble des corps convexes de l'espace euclidien  $E_n$  à  $n$ -dimensions, admettant en chacun de leurs points un hyperplan tangent continu et  $n - 1$  rayons de courbure principaux finis et non nuls, on envisage une partition de  $\mathcal{E}$ , et l'on établit l'existence d'un ensemble de corps (non convexes) attachés à chaque élément de cette partition restant invariant lorsqu'on passe d'un élément de la partition à un autre.

1. Dans des publications antérieures <sup>(1)</sup> j'ai souligné l'intérêt que présente, pour l'étude de diverses propriétés *globales* relatives aux corps de l'ensemble  $\mathcal{E}$ , la considération du *domaine vectoriel* d'un corps convexe  $C$  de  $E_n$ , c'est-à-dire du corps (convexe et centré)  $\Delta$  formé par l'ensemble des extrémités des vecteurs issus d'un point fixe  $O$ , et équipollents aux différents vecteurs dont les origines et les extrémités sont deux points arbitraires de  $C$ . Tout corps convexe centré  $\Delta$  de  $E_n$  [ $\Delta \in \mathcal{E}$ ] est le domaine vectoriel commun à une infinité de corps  $C$  de  $\mathcal{E}$ ; ces corps constituent un sous-ensemble  $e_\Delta$  de  $\mathcal{E}$ , et l'ensemble de tous les  $e_\Delta$  [où  $\Delta \in \{\Delta\}$  = ensemble des corps centrés de  $\mathcal{E}$ ], qui sont évidemment disjoints, fournit une décomposition de  $\mathcal{E}$  en *classes d'équivalence*, l'équivalence pour deux éléments quelconques de  $\mathcal{E}$  consistant à appartenir à un même  $e_\Delta$ .

J'ai montré comment <sup>(1)</sup>, par une transformation géométrique  $\mathfrak{T}$  ne mettant en jeu que le seul sous-ensemble  $\{\Delta\}$  des corps centrés de  $\mathcal{E}$ , on peut passer d'un  $e_\Delta$  donné ( $\Delta = \Delta_0$ ) à tous les autres, et construire ainsi l'ensemble de tous les corps convexes  $\mathcal{E}$  de l'espace à partir de  $\{\Delta\}$  et de  $e_{\Delta_0}$ . L'application de  $\mathfrak{T}$  à la transformation des sous-ensembles  $e_\Delta$  les uns dans les autres conduit à une expression remarquable du corps convexe le plus général de l'espace, de laquelle résulte aussitôt l'invariance annoncée.

2. Tout  $C \in \mathcal{E}$  peut être localisé dans  $E_n$  par sa fonction d'appui  $H$  [distance algébrique de son hyperplan tangent à un point fixe  $O$ ].  $m$  étant un nombre quelconque, nous désignerons par  $mC$  le corps convexe de fonction d'appui  $mH$ , et par  $\sum_i m_i C_i$  le corps dont la fonction d'appui est  $\sum_i m_i H_i$ , les  $H_i$  étant les fonctions d'appui des corps convexes  $C_i$  et les  $m_i$  des nombres donnés. Si tous les  $m_i$  sont de même signe  $\sum_i m_i C_i$  est convexe; il peut être convexe ou non dans

le cas contraire. En particulier les  $C_\lambda$  définis par  $C_\lambda = (C - \lambda C') / (1 - \lambda)$ , ( $\lambda \leq 0$ ) constituent la *série linéaire de corps convexes*  $[C, C']$  d'extrémités  $C$  et  $C'$ . Pour  $\lambda$  positif, suffisamment grand ou suffisamment petit,  $C_\lambda$  reste convexe, et l'ensemble des corps convexes ainsi obtenus prolonge la série  $[C, C']$  dans le sens  $C \rightarrow C'$  ou dans le sens  $C' \rightarrow C$ . Toute série linéaire dont les corps extrêmes

sont dans  $\mathcal{E}$  est prolongeable dans les deux sens, le prolongement indéfini pouvant avoir lieu dans un sens au plus (à moins que  $C$  et  $C'$  ne soient congruents par translation).

On constate aisément que, si  $\Delta$  et  $\Delta'$  sont les domaines vectoriels de deux corps convexes quelconques  $C$  et  $C'$ , les corps de la série  $[C, C']$  ont pour domaines vectoriels ceux de la série  $[\Delta, \Delta']$  correspondant aux mêmes valeurs de  $\lambda$ , et qu'en outre, les prolongements de  $[\Delta, \Delta']$  sont possibles au moins jusqu'aux limites qui fixent les prolongements de  $[C, C']$ . De là résulte sans peine que si  $C \in e_\Delta$ , l'opération  $\mathfrak{E}$  définie par la formule

$$(1) \quad C' = \mathfrak{E}C = \nu \left( C - \frac{\Delta}{2} \right) + \frac{\Delta'}{2},$$

où  $\Delta'$  est un corps convexe centré quelconque, transforme, pourvu que le nombre  $\nu$  soit suffisamment petit ou suffisamment grand en module, le sous-ensemble  $e_\Delta$  de  $\mathcal{E}$  en  $e_{\Delta'}$ . Et il est clair que, lorsque  $C$  et  $\Delta$  sont pris arbitrairement dans  $e_\Delta$  et  $\{\Delta\}$  respectivement, (1) définit *le corps convexe le plus général de  $\mathcal{E}$* , car tout  $C'$  de  $\mathcal{E}$  appartient à un sous-ensemble  $e_{\Delta'}$  déterminé.

3. Soient dès lors  $C_i$  et  $C_j$  deux corps  $C$  quelconques du sous-ensemble  $e_\Delta$ , et  $C'_i, C'_j$  les corps  $C'$  de  $e_{\Delta'}$  que (1) leur fait correspondre pour un choix déterminé de  $\nu$  (choix qui peut être fait d'une infinité de façons). On a

$$(2) \quad C'_i - C'_j = \nu (C_i - C_j).$$

$(C_i - C_j)$  est un certain corps *non convexe*, jouissant en particulier de la propriété de n'admettre qu'un seul hyperplan tangent dans toute direction, et les différents corps  $(C_i - C_j)$  constituent un ensemble  $\bar{e}_\Delta$  (*ensemble des différences des corps de  $e_\Delta$* ). Les différences  $(C'_i - C'_j)$  appartiennent à l'ensemble analogue  $\bar{e}_{\Delta'}$ , et (2) montre, qu'à une homothétie près, tout corps de  $\bar{e}_{\Delta'}$  appartient à  $\bar{e}_\Delta$ . La réciproque est évidemment vraie, et l'on voit qu'à des homothéties près les deux ensembles  $\bar{e}_\Delta$  et  $\bar{e}_{\Delta'}$  sont identiques, et que par suite l'ensemble  $\bar{e}_\Delta$  des différences des corps d'un sous-ensemble quelconque de la partition envisagée dans  $\mathcal{E}$  reste invariant lorsqu'on passe d'un élément de cette partition à tous les autres.

L'existence de l'invariant  $e_\Delta$  (que l'on peut appeler un invariant de partition de  $\mathcal{E}$ ) est peut-être susceptible de se manifester, sous d'autres espèces, au sujet de partitions d'autres ensembles que celui des corps convexes dont il vient d'être question, et c'est pourquoi nous avons tenu à la signaler dans cette Note.

(<sup>1</sup>) Voir par exemple : P. VINCENSINI, *Colloque sur les questions de réalité en Géométrie*, p. 77; Georges Thone, Liège, et Masson et Cie, Paris, 1956.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Espace des tenseurs de type adjoint.*  
*Théorèmes d'existence.* Note (\*) de M. ANDRÉ ARAGNOL, présentée  
 par M. Joseph Pérès.

Existence d'un espace fibré principal différentiable admettant pour espace des tenseurs de type adjoint un espace fibré  $\tilde{\mathcal{E}}^0$  à fibre algèbre de Lie lorsque le faisceau  $\tilde{\mathcal{L}}$  des formes différentielles à valeurs dans  $\tilde{\mathcal{E}}^0$  est muni d'un opérateur de différentiation covariante et d'une forme de courbure (1).

1. Soit  $\mathcal{S}$  un espace fibré principal de base  $\mathcal{X}$ , admettant pour groupe structural le groupe  $A$  des automorphismes de l'algèbre de Lie  $\underline{G}$  d'un groupe de Lie connexe de degré  $n$  et de centre  $H$ . Soit  $\tilde{\mathcal{L}} = \mathcal{L}(\mathcal{S})$  le quotient du produit fibré de  $\mathcal{L}$  et de  $\mathcal{S}$  par la relation d'équivalence  $(\theta, \gamma) \equiv (\alpha^{-1}(\theta), \gamma \cdot \alpha)$  ( $\alpha \in A$ ,  $v \in \mathcal{E}_x$ ,  $\theta \in \mathcal{L}_x$ ) et soit  $\tilde{\mathcal{L}} = L(\mathcal{S})$  le faisceau correspondant. Rappelons que  $\mathcal{L}$  est l'espace fibré des formes différentielles sur  $\mathcal{X}$  à valeurs dans  $\underline{G}$ . Un opérateur de différentiation covariante dans  $\tilde{\mathcal{L}}$  sera défini par la donnée d'un endomorphisme  $\tilde{\Delta}$  du faisceau d'espaces vectoriels sous-jacent à  $\tilde{\mathcal{L}}$  et d'une section  $\tilde{\Omega}$  de  $\tilde{\mathcal{L}}^2$  satisfaisant aux axiomes suivants :

1.  $\tilde{\Delta}\tilde{\mathcal{L}}^p \subset \tilde{\mathcal{L}}^{p+1}$ ;
2.  $\tilde{\Delta}(\alpha \wedge \theta) = d\alpha \wedge \theta + (-1)^p \alpha \wedge \tilde{\Delta}\theta$  ( $\alpha \in \mathcal{F}_x^p$ ,  $\theta \in \tilde{\mathcal{L}}_x^q$ );
3.  $\tilde{\Delta}[\theta, \theta'] = [\tilde{\Delta}\theta, \theta'] + (-1)^p [\theta, \tilde{\Delta}\theta']$  ( $\theta \in \tilde{\mathcal{L}}_x^p$ ,  $\theta' \in \tilde{\mathcal{L}}_x^q$ );
4.  $\tilde{\Delta}^2\theta = [\tilde{\Omega}, \theta]$  et  $\tilde{\Delta}\tilde{\Omega} = 0$ .

Soit  $\mathcal{R}$  l'espace des  $n$ -repères de  $\tilde{\mathcal{E}}^0$ . Les axiomes 1 et 2 permettent de définir dans  $\mathcal{R}$  une connexion linéaire  $\underline{\omega}$ . Soit  $\underline{\mathcal{L}}(\mathcal{R})$  l'espace des formes tensorielles de type adjoint de  $\mathcal{R}$ . A  $\underline{\omega}$  sont associées une  $\underline{L}(\mathcal{R})$ -différentiation covariante  $\underline{\Delta}$  et une  $\tilde{\mathcal{L}}$ -différentiation covariante qui coïncide avec  $\tilde{\Delta}$ .

D'autre part, le crochet définit un tenseur  $c = (c^i_{jk})$  sur  $\mathcal{R}$  dont la différentielle covariante est nulle à cause de l'axiome 3. Soit  $\tilde{\mathcal{K}}$  le centre de  $\tilde{\mathcal{L}}$ . Il est clair que  $\tilde{\mathcal{K}}$  est stable pour  $\tilde{\Delta}$ . Il en résulte que l'opérateur  $\tilde{\Delta}$  passe au quotient sous la notation  $\tilde{\Delta}'$ . On vérifie de plus :

PROPOSITION 1. — *Le champ définissant dans  $\tilde{\mathcal{K}}^0$  le transport parallèle associé à  $\underline{\omega}$  est intégrable.*

PROPOSITION 2. — *Si  $\mathcal{X}$  est simplement connexe,  $\tilde{\mathcal{K}}^0$  est trivial.*

Enfin, l'image par  $\gamma_{\tilde{\mathcal{L}}} : \tilde{\mathcal{L}} \rightarrow \tilde{\mathcal{L}}/\tilde{\mathcal{K}}$  de  $\tilde{\Omega}$  sera notée  $\tilde{\Omega}'$ .

2. On définit alors un homomorphisme  $P : \tilde{\mathcal{L}} \rightarrow \underline{\mathcal{L}}(\mathcal{R})$ ; en faisant correspondre à  $\eta \in \tilde{\mathcal{L}}_x$ , l'application linéaire  $P(\eta)$  qui à  $\theta \in \tilde{\mathcal{L}}_x$  associe  $[\theta, \eta]$  et l'on vérifie :

PROPOSITION 3. — *On a  $P \circ \tilde{\Delta} = \underline{\Delta} \circ P$  et  $\Omega(\underline{\omega}) = P(\tilde{\Omega})$ .*

D'où il résulte :

PROPOSITION 4. — *Le champ normal  $\Gamma(P(\tilde{\mathcal{L}}^0), \underline{\omega})$  est intégrable.*

On en déduit :

THÉOREME 1. — *Étant donnés  $(\tilde{\mathcal{L}}, \tilde{\Delta}, \tilde{\Omega})$ , il existe un espace fibré principal  $\mathcal{E}'$  de base et admettant pour groupe structural un groupe  $G'$  dont la composante connexe de l'identité est isomorphe à  $G/H$ .  $G'$  opère sur  $\underline{G}$  et ces opérations sont des automorphismes de  $\underline{G}$ .  $\mathcal{L}(\mathcal{E}')$  est isomorphe à  $\tilde{\mathcal{L}}$  et l'espace des formes tensorielles de type adjoint de  $\mathcal{E}'$  est isomorphe à  $\tilde{\mathcal{L}}/\tilde{\mathcal{K}}$ . De plus  $\mathcal{E}'$ , admet une connexion  $\omega'$ ; les  $L(E')$ - et  $L'(E')$ -différentiations covariantes associées à  $\omega'$  sont respectivement  $\tilde{\Delta}$  et  $\tilde{\Delta}'$  et  $\Omega(\omega') = \tilde{\Omega}'$ . Si  $\mathcal{X}$  est simplement connexe,  $\mathcal{E}'$  admet un groupe structural  $G'$  isomorphe à  $G/H$ .*

3. Soit  $\mathcal{E}(\mathcal{X}, G)$  un espace fibré principal de base  $\mathcal{X}$  et de groupe connexe  $G$ .  $\gamma_{\mathcal{M}(\mathcal{E})}$ ,  $\gamma_{\mathcal{L}(\mathcal{E})}$ ,  $\gamma_{C(E)}$  désignent les homomorphismes associées aux homomorphismes canoniques  $\gamma: G \rightarrow G' = G/H$  et  $\gamma_{\mathcal{E}}: \mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E} = \mathcal{E}/H$ . On a  $\mathcal{L}(\mathcal{E}) = \mathcal{L}(\mathcal{E}')$  et à toute connexion  $\omega'$  sur  $\mathcal{E}'$  sont associées une  $L(E')$ -différentiation covariante  $\Delta$  et une  $L'(E')$ -différentiation covariante  $\Delta'$ .

PROPOSITION 5. — *Il existe toujours sur  $\mathcal{E}$  une connexion  $\omega^1$  telle que*

$$\gamma_{C(E)}(\omega^1) = \omega'.$$

PROPOSITION 6. — *Étant donnée une section  $\Omega$  de  $L^2(E') = L^2(E)$  telle que  $\Delta\Omega = 0$  et  $\gamma_{L(E)}(\Omega) = \Omega(\omega')$ , si le deuxième groupe de cohomologie de  $\mathcal{X}$  à coefficients dans  $\underline{H}$  est nul, il existe une connexion  $\omega$  sur  $\mathcal{E}$  telle que  $\Omega(\omega) = \Omega$ .*

En effet, soit  $\omega^1$  telle que  $\gamma_{C(E)}(\omega^1) = \omega'$ . La différence  $\Theta = \Omega(\omega^1) - \Omega$  est une 2-forme différentielle à coefficient dans  $\underline{H}$ ,  $\Delta\Theta = d\Theta = 0$  et par suite :  $\Theta = d\theta$ . On a alors  $\Omega(\omega^1 - \theta) = \Omega$ . Ce résultat justifie localement la condition  $\tilde{\Delta}\tilde{\Omega} = 0$  imposée par 4.

4. Soient  $\mathcal{E}^1(\mathcal{X}, G)$  et  $\mathcal{E}^2(\mathcal{X}, G)$  tels que  $\mathcal{E}^1/H = \mathcal{E}^2/H = \mathcal{E}'(\mathcal{X}, G')$ . On a alors  $\mathcal{M}(\mathcal{E}^1) = \mathcal{M}(\mathcal{E}^2) = \mathcal{M}(\mathcal{E}')$  et  $\mathcal{L}(\mathcal{E}^1) = \mathcal{L}(\mathcal{E}^2) = \mathcal{L}(\mathcal{E}')$ . Supposons qu'il existe deux connexions  $\omega^1$  et  $\omega^2$ , sur  $\mathcal{E}^1$  et  $\mathcal{E}^2$  respectivement et que  $\gamma_{C(E^1)}(\omega^1) = \gamma_{C(E^2)}(\omega^2)$ ,  $\Omega(\omega^1) = \Omega(\omega^2)$ . Puisque  $\mathcal{X}$  n'est pas supposée simplement connexe, on ne peut pas conclure des hypothèses ci-dessus que  $\mathcal{E}^1$  et  $\mathcal{E}^2$  sont isomorphes.

PROPOSITION 7. — *Dans les conditions ci-dessus, il existe un homomorphisme  $\xi_x: \Pi_x^1 \rightarrow H$  du premier groupe d'homotopie en  $x$  de  $\mathcal{X}$  dans le centre  $H$  de  $G$ .  $\xi_x(\Pi_x^1)$  est un sous-groupe  $\Pi$  de  $H$ , indépendant de  $x$ . Les transformations  $\mu^1 \in \mathcal{E}(\omega^1)/\Pi$ ,  $\mu^2 \in \mathcal{E}(\omega^2)/\Pi$  associées à un lacet  $l$  en un point quelconque  $x \in \mathcal{X}$  dans les espaces quotients  $\mathcal{E}^1/\Pi$  et  $\mathcal{E}^2/\Pi$  munis des connexions déduites de  $\omega^1$  et  $\omega^2$ , sont égales.*

La démonstration de cette proposition utilise le lemme suivant :

LEMME. — *Étant donnés deux lacets  $l_x$  et  $l_{x'}$  en  $x$  et  $x'$  respectivement, auxquels sont associés  $m_1 \in \mathcal{E}_x(\omega^1)$ ,  $m'_1 \in \mathcal{E}_{x'}(\omega^1)$ ,  $m_2 \in \mathcal{E}_x(\omega^2)$  et  $m'_2 \in \mathcal{E}_{x'}(\omega^2)$ , si  $l_x$  et  $l_{x'}$  sont homotopes (au sens large :  $x \neq x'$ ) et si  $m_1 = m_2$ , alors  $m'_1 = m'_2$ .*

En choisissant alors  $y_1$  et  $y_2$  tels que  $\gamma_{\mathcal{E}^1}(y_1) = \gamma_{\mathcal{E}^2}(y_2)$ , on définit un isomorphisme  $h : \mathcal{E}_x^1/\Pi \rightarrow \mathcal{E}_x^2/\Pi$  ( $x = p(y_1) = p(y_2)$ ) en posant  $h(y_1) = y_2$ . La proposition 7 montre que l'on peut étendre  $h$  à  $\mathcal{E}^1/\Pi$  en faisant correspondre à tout chemin  $\omega^1$ -horizontal d'origine  $y \in \mathcal{E}_x^1/\Pi$ , le chemin  $\omega^2$ -horizontal d'origine  $h(y)$  et de même projection sur  $\mathcal{X}$ .

PROPOSITION 8. —  $\mathcal{E}^1/\Pi$  et  $\mathcal{E}^2/\Pi$  sont isomorphes.

5. CAS GÉNÉRAL. — Le théorème 2 permet de se ramener au cas suivant : soit  $G$  un groupe de Lie que nous supposons désormais simplement connexe ( $G' = G/H$ ) et  $\mathcal{E}'(\mathcal{X}, G')$  un espace fibré principal de base *simplement connexe*  $\mathcal{X}$ . Soient  $\omega'$  une connexion sur  $\mathcal{E}'$ ,  $\Delta$  et  $\Delta'$  les  $L(E')$ - et  $L'(E')$ -différentiations covariantes associées à  $\omega'$  et  $\Omega$  une section de  $L^2(E')$  telle que  $\Delta\Omega = 0$  et  $\gamma_{L(E')}(\Omega) = \Omega(\omega')$ . Il n'existe pas, en général, d'espace fibré principal de groupe  $G$  admettant  $(\mathcal{L}(\mathcal{E}'), \Delta, \Omega)$ , mais on a le :

THÉORÈME 2. — *Il existe un homomorphisme du second groupe d'homotopie de  $\mathcal{X}$  dans le centre  $H$  de  $G$  :*

$$\xi : \Pi^2 \rightarrow H$$

*et un espace fibré principal  $\mathcal{E}$  de base  $\mathcal{X}$  et de groupe  $G/\xi(\Pi^2)$  admettant  $(\mathcal{L}(\mathcal{E}'), \Delta, \Omega)$ .*

Faute de place nous ne donnerons pas la démonstration de ce théorème, démonstration qui utilise la proposition 8 ainsi que le lemme suivant : soient  $\psi : S^2 \rightarrow \mathcal{X}$  et  $\psi^1 : S^2 \rightarrow \mathcal{X}$  deux applications différentiables. Les espaces induits sur  $S^2$  par ces applications porteront  $\psi$  et  $\psi^1$  en indice ; de même pour les formes ou les connexions. Nous supposons  $\psi$  et  $\psi^1$  *homotopes*.

LEMME. — *S'il existe un espace fibré principal  $\hat{\mathcal{E}}$ , de base  $S^2$  et de groupe  $G$ , un homomorphisme  $\gamma_{\hat{\mathcal{E}}} : \hat{\mathcal{E}} \rightarrow \mathcal{E}_{\psi}$  tel que  $\gamma_{\hat{\mathcal{E}}}(\gamma.s) = \gamma_{\hat{\mathcal{E}}}(\gamma) \cdot \gamma(s)$  et une connexion  $\hat{\omega}$  de  $\hat{\mathcal{E}}$  telle que  $\gamma_{\hat{\mathcal{E}}(\hat{\mathcal{E}})}(\hat{\omega}) = \omega_{\psi}$  et  $\Omega(\hat{\omega}) = \Omega_{\psi}$ , il existe aussi un espace fibré principal  $\hat{\mathcal{E}}^1$  de base  $S^2$  et de groupe  $G$  possédant les mêmes propriétés relativement à  $\mathcal{E}_{\psi^1}$ ,  $\omega_{\psi^1}$  et  $\Omega_{\psi^1}$ .*

La démonstration de ce lemme utilise la formule de l'homotopie des formes différentielles.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(1) Voir ARAGNOL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 437, 2683, 3014 et 3124.

STATISTIQUE. — *Distributions statistiques des durées de vie à la fatigue et forme de la courbe de Wöhler*. Note (\*) de M. FRANÇOIS BASTENAIRE, présentée par M. Georges Darmon.

La recherche directe d'une forme analytique pouvant convenir aux distributions statistiques des durées de vie à la fatigue, qui sont très dispersées



et très fortement dissymétriques, est rendue encore plus difficile par la variation de leur forme en fonction de la contrainte périodique appliquée.

Cependant, au lieu de s'attacher à représenter ces distributions par des expressions dans lesquelles cette contrainte joue le rôle de paramètre, on peut, plus simplement, écrire que la probabilité de rupture  $p$  liée à une épreuve consistant en  $N$  cycles sous une contrainte  $S$  est une fonction de ces deux variables :

$$p = F(S, N).$$

Cette fonction étant croissante vis-à-vis de  $S$  et de  $N$ , elle peut être aussi bien considérée comme une fonction de répartition de  $N$ ,  $S$  étant constant, que de  $S$ ,  $N$  étant constant. Les distributions de  $S$  peuvent d'ailleurs être déterminées en mesurant les fréquences de ruptures pour plusieurs valeurs de  $S$  et pour  $N$  donné.

Pour trouver une fonction  $F(S, N)$  représentant bien les résultats d'expérience, on peut étudier :

- 1° Soit, les distributions de  $N$  en fonction du paramètre  $S$ ;
- 2° Soit, les distributions de  $S$  en fonction de  $N$ ;
- 3° Soit, les courbes d'isoprobabilité de rupture  $F(S, N) = \text{Cte.}$

On peut aussi étudier ces trois aspects à la fois en veillant alors à ne pas énoncer des propositions incompatibles. La complexité des distributions de  $N$  rendant la première méthode peu pratique nous nous sommes d'abord intéressé aux deux autres. L'observation directe des distributions de  $S$  montre qu'elles sont assez peu dispersées (en comparaison de celles de  $N$ ) et qu'elles ne présentent pas de dissymétrie notable. Quant à l'étude directe des courbes d'isoprobabilité, elle permet de montrer que la formule classique

$$(1) \quad S - E = (N + B)^{-c}$$

ne s'ajuste pas dans tous les cas aux données de l'expérience.

Des résultats intéressants peuvent être obtenus par une quatrième méthode consistant à transformer les distributions de  $N$  en des distributions de  $S$  puis à en déduire la forme des courbes d'isoprobabilité, ou bien, inversement, partant d'une forme de courbe d'isoprobabilité, à en déduire les transformations cherchées.

On sait, par exemple, que les distributions de  $\log N$  sont normales pour des valeurs de  $S$  élevées. Comme l'étude directe des distributions de  $S$  semble montrer que celles-ci le sont aussi, on est amené à admettre que la courbe de Wöhler doit être approximativement représentée dans cette zone par une relation linéaire entre  $S$  et  $\log N$ . Nos observations nous ont montré par ailleurs que, au voisinage de la limite d'endurance, la quantité  $1/N$  est distribuée selon une loi normale tronquée. Entre ces deux extrêmes, on trouve qu'il faut élever  $N$  à une puissance  $-m$  ( $m > 0$  et



fonction de  $S$ ) pour obtenir une distribution normale ( $m = 1$  pour  $S = E$  — limite d'endurance — et décroît lorsque  $S$  croît).

Ces résultats peuvent s'expliquer si l'on admet que la forme de la courbe de Wöhler tend vers celle d'une simple hyperbole au voisinage de la limite d'endurance. On peut d'ailleurs ajuster des lois normales aux distributions tronquées observées de  $1/N$  dans la zone d'endurance et, on constate effectivement, que leurs moyennes sont des fonctions linéaires de la contrainte  $S$ , non seulement au-dessus, mais au-dessous de la limite d'endurance où ces moyennes sont obtenues par extrapolation.

Ainsi, lorsque  $S \rightarrow E$ ,  $N \rightarrow \infty$  mais le produit  $N(S - E)$  tend vers une limite. Ceci a été confirmé par l'interprétation de données bibliographiques <sup>(1)</sup> concernant les phénomènes magnétiques accompagnant la fatigue dans les fers et les aciers.

Le produit  $N(S - E)$  restant fini, son étude est assez commode et nous avons trouvé que  $1/N(S - E)$  est bien représenté par une fonction exponentielle de  $S$ . On aboutit donc à l'équation :

$$(2) \quad N = \frac{A e^{-c(S-E)}}{S-E}.$$

Les courbes représentées par cette équation s'ajustent bien aux résultats expérimentaux dans un grand intervalle de variation de la contrainte.

De plus, à partir de l'équation (2), on peut calculer un exposant  $m$  tel que  $N^{-m}$  soit une fonction quasi linéaire de  $S$  au voisinage d'un point  $S_0$ , en écrivant que la dérivée seconde de  $N^{-m}$  par rapport à  $S$  est nulle en  $S_0$ . Les distributions de  $N^{-m}$  et celles de  $S$  ont alors la même forme.

Les valeurs de  $m$  calculées à partir d'équations du type (2) déterminées par ajustement aux valeurs *centrales* de distributions observées de  $N$ , permettent de déterminer les valeurs de  $N^{-m}$  à chaque niveau.

Ces distributions statistiques étant presque toujours normales, celles de  $S$  le sont donc aussi. En définitive, le réseau des courbes d'isoprobabilité est défini par la courbe médiane et par les distributions normales de  $S$  centrées sur cette courbe.

Ce schéma, bien que parfaitement cohérent, est en contradiction avec le principe du lien le plus faible d'après lequel les distributions de  $N$  et de  $S$  devraient être de valeurs extrêmes et les courbes d'isoprobabilité obéir à l'équation (1) (équation de Weibull), mais nous avons montré dans une précédente Note <sup>(2)</sup> que si l'on suppose l'existence d'une zone d'endurance (ce qui est bien établi par l'expérience) il n'est pas possible d'admettre simultanément l'équation de Weibull et l'existence de moments comme en possèdent les distributions asymptotiques des valeurs extrêmes. De plus, on trouve, par expérience, des corrélations très élevées entre la durée de vie à la fatigue et certaines propriétés de masse des éprouvettes (perméabilité

magnétique, amortissement, etc.). Or, on peut démontrer (pour une loi normale) que la corrélation entre une valeur extrême et la moyenne d'un échantillon tend vers zéro lorsque son effectif tend vers l'infini. Si la rupture était due à la partie la plus faible des éprouvettes, on ne devrait donc jamais observer de corrélation entre des propriétés de masse et la résistance à la fatigue.

Le principe du lien le plus faible nous paraît donc sérieusement mis en doute pour les métaux travaillant par fatigue. On peut penser que, du fait de la déformation plastique, les différentes parties d'une éprouvette réagissent les unes sur les autres de proche en proche et que ce phénomène est probablement la cause de la normalité des distributions de S.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(<sup>1</sup>) E. RAVILLY, *Publ. scient. et techn. Minist. Air*, 120, 1938.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1270.

**MÉCANIQUE DES EXPLOSIFS. — Vitesses de détonation dans un explosif renfermant de la poudre d'aluminium.** Note (\*) de MM. **JEAN BERGER**, **ANDRÉ CACHIN** et **JEAN VIARD**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Étude d'un explosif contenant une phase métallique, et mise en évidence de l'existence de deux réactions successives dans la détonation de cartouches cylindriques.

*Généralités.* — Les explosifs contenant de l'aluminium possèdent des propriétés particulières qui ont fait l'objet d'études nombreuses (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>); il est connu que cette addition est intéressante, surtout pour les explosifs dont les produits de décomposition sont appelés à effectuer un certain travail mécanique, sans doute parce que les réactions relativement lentes de l'aluminium sur les produits de décomposition de la partie organique de l'explosif s'opposent à la chute rapide de la pression derrière le front de détonation.

*Description des expériences.* — Nous avons entrepris des mesures de vitesse de détonation sur des cartouches cylindriques d'un explosif à base de penthrite et d'aluminium (diamètre moyen des particules de l'ordre de 100  $\mu$ ), convenablement allégé pour obtenir des densités de chargement de 1,15, 0,92, 0,75.

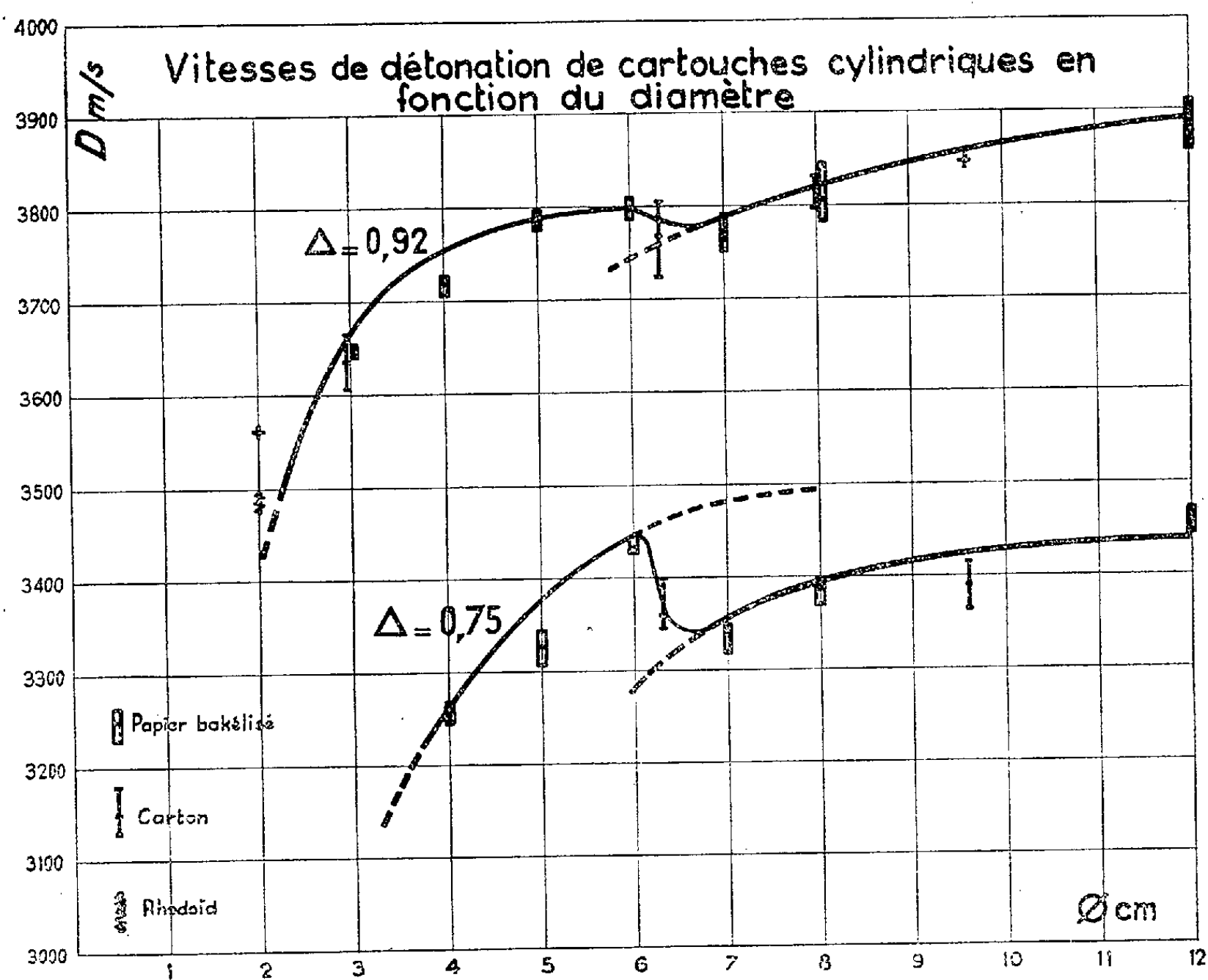
L'explosif était contenu dans des tubes de rhodoïd mince, de carton ou de papier bakélinisé de 2 à 3 mm d'épaisseur, soigneusement pesés et jaugés et la vitesse de détonation a été mesurée sur une base de 300 mm au moyen de contacts électriques; une longueur de cartouche suffisante, de l'ordre de quatre diamètres, assurait la stabilisation de l'onde de détonation avant son arrivée sur la base de mesure. La mesure du temps était

fournie par trois compteurs électroniques au  $1/8^e$  de microseconde, montés en parallèle.

La dispersion dans les mesures (environ  $\pm 1\%$ ) est essentiellement imputable à la précision de confection des cartouches (densité en particulier).

*Résultats.* — La courbe donnant la vitesse de détonation en fonction du diamètre de la cartouche, présente une anomalie au voisinage de la valeur  $\varnothing = 6$  cm. La courbe se compose de deux parties ascendantes raccordées par un segment où la vitesse de détonation décroît rapidement lorsque le diamètre de la cartouche augmente.

Le phénomène, pratiquement insensible à la densité 1,15, devient visible pour  $\Delta = 0,92$ ; il est très net pour  $\Delta = 0,75$  et le saut de vitesse atteint alors environ 100 m/s lorsqu'on passe du diamètre de 6 cm au diamètre 6,5 cm. Il apparaît donc que la vitesse de détonation est réglée par deux systèmes de réactions différents, selon que le diamètre de la cartouche est inférieur à 6 cm ou supérieur à 6,5 cm.



*Interprétation.* — Le phénomène peut s'interpréter assez clairement au moyen du schéma géométrique de la détonation (<sup>1</sup>), en admettant que l'explosif est composé d'une phase organique (a) et d'une phase métal-

lique (*b*) dont les temps de réaction  $\tau_a$  et  $\tau_b$  sont nettement différents; de plus, il apparaît que la phase (*b*) ne réagit qu'après un délai  $\tau_r$  après la fin de la décomposition de la phase (*a*), de sorte que si  $N$  est le degré d'avancement des réactions chimiques dans le « plan critique », au temps  $t$  on a supposé :

pour  $\emptyset < 6$  :

$$0 \leq t \leq \tau_a \begin{cases} N_a = 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau_a}\right)^3, \\ N_b = 0; \end{cases}$$

pour  $\emptyset < 6,5$  :

$$\tau_a + \tau_r \leq t \leq \tau_b \begin{cases} N_a = 1; \\ N_b = 1 - \left(1 - \frac{t - \tau_r}{\tau_b - \tau_r}\right)^3. \end{cases}$$

L'ajustement des valeurs numériques données aux temps de réaction a permis d'obtenir les courbes théoriques indiquées sur le graphique.

*Conclusion.* — Bien que ce soit, à notre connaissance, la première fois qu'une anomalie de ce genre ait pu être observée dans les études de vitesse en fonction du diamètre des cartouches, nous pensons qu'il s'agit bien d'un phénomène général. Il a pu être mis en évidence, d'une part parce que la vitesse de réaction de l'aluminium est notablement plus faible que celle des produits organiques, d'autre part, parce que l'explosif étudié se prêtait aisément à la confection de cartouches à faible densité de chargement.

Il n'est pas impensable d'espérer observer à nouveau ce phénomène sur un explosif contenant deux phases organiques ayant des durées de réactions nettement différentes, dues par exemple à des états granulométriques très différents.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(<sup>1</sup>) A. SCHMIDT, *Note technique*, n° 17 A/30, D.E.F.A./L.R.S.L.

(<sup>2</sup>) L. MÉDARD, *Mémorial de l'Artillerie Française*, 22, 1948, p. 595.

(<sup>3</sup>) M. A. COOK, A. S. FILLER, R. T. KEYES, W. S. PARTRIDGE et W. O. URSENBACH, *J. Phys. Chem.*, 61, 2, 1957, p. 191-196.

(<sup>4</sup>) M. A. COOK, U. S. HORSLEY, W. S. PARTRIDGE et W. O. URSENBACH, *J. Chem. Phys.*, 24, n° 1, 1956, p. 60-67.

#### PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les théories matricielles du photon.*

Note (\*) de M. **Tzou Kuo-Hsien**, présentée par M. Louis de Broglie.

Comme pour le neutrino, il y a, pour le photon (électrodynamique maxwellienne en formulation matricielle), deux théories possibles : la théorie à 6 composantes et celle à 3 composantes. Mais contrairement au cas du neutrino, ces théories du photon sont toutes deux invariantes par rapport à l'inversion de l'espace et à celle du temps.

1. La masse propre nulle est toujours un cas singulier dans la théorie des

champs. Dans le cas de neutrino, à côté de la théorie usuelle à 4 composantes, une théorie à 2 composantes est possible, qui, de plus, n'est pas invariante par rapport à l'inversion de l'espace <sup>(1)</sup>. Nous examinons ici le cas du photon.

Pour une particule de spin 1 de masse propre non nulle, l'équation d'ondes peut s'écrire

$$(1) \quad i \partial_0 \chi = (\vec{\Lambda} \cdot \vec{p} + m \Lambda_4) \chi.$$

$\vec{\Lambda}$  et  $\Lambda_4$  sont des matrices hermitiennes 10-10 qui obéissent aux relations

$$\Lambda_\mu \Lambda_\lambda \Lambda_\nu + \Lambda_\nu \Lambda_\lambda \Lambda_\mu = \Lambda_\mu \delta_{\nu\lambda} + \Lambda_\nu \delta_{\mu\lambda},$$

où  $\mu, \nu, \lambda = 1, 2, 3, 4$ .  $\chi$  est une matrice-colonne à 10 composantes qui sont en général des combinaisons linéaires des 4 composantes du vecteur potentiel  $A_\lambda$  et des 6 composantes du tenseur  $F_{\lambda\rho} \sim \partial_\lambda A_\rho - \partial_\rho A_\lambda$ .

Pour passer au cas de masse propre nulle, il ne suffit pas de mettre seulement  $m = 0$ ; il faut encore abandonner dans  $\chi$  les composantes de  $A_\lambda$  pour ne garder que celles de  $F_{\lambda\rho}$ . On a alors une théorie à 6 composantes ( $m = 0$ ):

$$(2) \quad i \partial_0 \Phi = (\vec{\alpha} \cdot \vec{p}) \Phi.$$

Les  $\alpha$  sont trois matrices hermitiennes 6-6 qui obéissent aux relations

$$(3) \quad \alpha_i \alpha_k \alpha_j + \alpha_j \alpha_k \alpha_i = \alpha_i \delta_{jk} + \alpha_j \delta_{ik},$$

où  $i, j, k = 1, 2, 3$ . Une représentation des  $\alpha$  est

$$\vec{\alpha} = \begin{vmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{vmatrix},$$

$$\sigma_1 = \begin{vmatrix} \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & -i \\ \bullet & i & \bullet \end{vmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{vmatrix} \bullet & \bullet & i \\ \bullet & \bullet & \bullet \\ -i & \bullet & \bullet \end{vmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{vmatrix} \bullet & -i & \bullet \\ i & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \end{vmatrix}.$$

Les matrices  $\sigma$  obéissent elles-mêmes aux relations (3), et  $\vec{\sigma} \times \vec{\sigma} = i \vec{\sigma}$ . Il est évident que

$$(4) \quad 0 \vec{\alpha} = \vec{\alpha} 0 = \begin{vmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{vmatrix} = \vec{\Sigma}, \quad 0 = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}.$$

$\vec{\Sigma} = -i \vec{\alpha} \times \vec{\alpha}$  est l'opérateur spin du photon.

De l'équation (2), on tire, à l'aide de (4),

$$i \partial_0 (1 + 0) \Phi = (\vec{\Sigma} \cdot \vec{p}) (1 + 0) \Phi.$$

Cette équation se compose en réalité de deux équations identiques à 3 composantes, qui sont

$$(5) \quad i \partial_0 \varphi = (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \varphi$$

où  $\varphi = \Phi_1 + \Phi_2$ ,  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  étant les deux parties de  $\Phi$ , chacune ayant 3 compo-

santes ( $\Phi = |\Phi_1, \Phi_2|$ ). Avec l'équation d'ondes (5), on obtient une théorie à 3 composantes du photon.

2. Il sera utile de mettre ces théories dans une autre représentation, qui se déduit de la première par une transformation unitaire ( $u$ ) :

$$(6) \quad i\partial_0 \Psi = (\vec{\beta} \cdot \vec{p}) \Psi,$$

$$\Psi = u \Phi, \quad u = \frac{0 + \rho}{\sqrt{2}},$$

$$\vec{\beta} = u \vec{\alpha} u^{-1} = \begin{vmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & -\vec{\sigma} \end{vmatrix}, \quad \rho = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} = u \theta u^{-1}.$$

On démontre que

$$(7) \quad \rho \vec{\beta} = \vec{\beta} \rho = \vec{\Sigma} = -i \vec{\beta} \times \vec{\beta}.$$

$\vec{\Sigma}$  est toujours l'opérateur spin. De (6) et (7), on tire

$$i\partial_0 (1 + \rho) \Psi = (\vec{\Sigma} \cdot \vec{p}) (1 + \rho) \Psi.$$

Cette équation est identique à l'équation (5), car  $(1 + \rho) \Psi$  n'a que 3 composantes non nulles qui sont justement celles de  $\Phi$ .

3. Dans la théorie à trois composantes (5), l'opérateur spin est  $-i \vec{\sigma} \times \vec{\sigma} = \vec{\sigma}$ . L'opérateur hamiltonien peut s'écrire alors

$$(8) \quad \mathcal{H}_3 = p \sigma_p,$$

où  $\sigma_p = \vec{\sigma} \cdot \vec{p}/p$  est la projection du spin sur  $\vec{p}$ . Dans le cas d'une onde plane,  $\mathcal{H}_3$  a trois valeurs propres,  $\pm p$  et 0, qui correspondent exactement à celles du spin  $\sigma_p = \pm 1$  et 0 respectivement. Mais la solution 0 doit être exclue. Le photon n'a alors que deux états propres : état A de fréquence positive ( $\mathcal{H}_3 = +p$ ) et de polarisation circulaire droite ( $\sigma_p = +1$ ), état B de fréquence négative ( $\mathcal{H}_3 = -p$ ) et de polarisation circulaire gauche ( $\sigma_p = -1$ ). (Nous adoptons ici la convention de la main droite.) S'il y avait des particules chargées de spin 1 et de masse propre nulle, l'état A s'identifierait à la particule positive (particule) et l'état B à la particule négative (antiparticule). De telles particules ne peuvent avoir chacune qu'une seule polarisation (circulaire droite ou gauche). Dans le cas du photon (champ neutre), selon la théorie à 3 composantes, le « photon » (état A) doit se distinguer de l'« antiphoton » (état B). Dans cette théorie, le photon se comporte donc, en ce qui concerne l'état de polarisation, exactement comme le neutrino dans la théorie à 2 composantes.

Dans la théorie à 6 composantes, l'opérateur hamiltonien est, d'après (6) et (7),

$$(9) \quad \mathcal{H}_6 = p \rho \Sigma_p,$$

où  $\Sigma_p = \vec{\Sigma} \cdot \vec{p}/p$  est la projection du spin sur  $\vec{p}$ . On démontre facilement que l'état propre de fréquence positive ( $\mathcal{H}_6 = +p$ ) ainsi que celui de fréquence

négative ( $\mathcal{H}_e = -p$ ) sont en général des mélanges des deux états de polarisation ( $\Sigma_p = \pm 1$ ). Dans ce cas, le photon ne se distingue pas de l'antiphoton. Cette situation est donc pareille à celle de la théorie à 4 composantes du neutrino.

Explicitement, on peut en fait identifier  $\Phi_1 = \vec{E}$  et  $\Phi_2 = i\vec{H}$ . Puis  $\Psi_1 = \vec{E} + i\vec{H}$  et  $\Psi_2 = \vec{E} - i\vec{H}$ , ( $\Psi = |\Psi_1, \Psi_2|$ ). Alors, dans un état de fréquence positive,  $\Psi_1$  est la fonction propre de polarisation circulaire droite et  $\Psi_2$  celle de polarisation circulaire gauche. Dans un état de fréquence négative, les rôles de  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$  sont renversés vis-à-vis de la polarisation.

4. Il est facile de démontrer que la théorie à 6 composantes est invariante par rapport à l'inversion de l'espace (P) et à celle du temps (T). Dans la théorie à 3 composantes, l'équation d'ondes (5) et sa complexe conjuguée sont invariantes sous P ( $\vec{r}' = -\vec{r}$ ,  $t' = t$ ), si l'on a (en cas de champ non quantifié)

$$(10) \quad \varphi' = \xi \varphi^*, \quad (|\xi| = 1).$$

Ceci est dû au fait que

$$(11) \quad \sigma_k^* = \tilde{\sigma}_k = -\sigma_k, \quad (k = 1, 2, 3).$$

Dans le cas du photon (champ neutre), si  $\xi = -1$ , la relation (10) lie  $\vec{E}' = -\vec{E}$ ,  $\vec{H}' = \vec{H}$ .

La théorie à 3 composantes, tout comme celle à 6 composantes, est donc invariante par rapport à P. Il en est de même par rapport à T. Les interactions électromagnétiques peuvent ainsi toujours conserver la parité, même si le photon devait obéir à la théorie à 3 composantes, ce qui est différent du cas du neutrino.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(1) W. PAULI, *Handbuch der Physik*, 24, 1933, p. 226-227. (J. Springer, Berlin); T. D. LEE et C. N. YANG, *Phys. Rev.*, 103, 1957, p. 1671; A. SALAM, *Nuovo Cimento*, 3, 1957, p. 299.

(2) E. SCHRÖDINGER, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 229, 1955, p. 39.

CHALEUR. — *Courbes balistiques de la chaleur (et de la diffusion) dans une sphère creuse ou pleine et dans le cas d'un flux radial. Équations fondamentales.* Note (\*) de M. FRÉDÉRIC CAMIA, transmise par M. Jean Cabannes.

Soit une sphère creuse homogène. L'équation de la température  $\theta$  d'un point de cette sphère situé à la distance  $x$  du centre est mise sous une forme analogue à une série de Fourier, ce qui permet l'établissement d'une équation balistique universelle s'appliquant à la sphère creuse comme à la sphère pleine, et, par passage à des rayons infinis, au mur fini.

L'équation générale de la chaleur est ici :

$$(1) \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} = h \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) = \frac{h}{x} \frac{\partial^2 (x\theta)}{\partial x^2},$$

$h$  étant la diffusivité  $\gamma^{-1} k$ . On sait qu'on peut aussi écrire

$$(2) \quad \theta = f_0(x) e^{-\omega_0^2 h t} + f_1(x) e^{-\omega_1^2 h t} + f_2(x) e^{-\omega_2^2 h t} + \dots$$

Chacun des termes du second membre est une solution particulière de (1). D'où, en remplaçant  $\theta$  par  $f_p(x) e^{-\omega_p^2 h t}$  dans (1) :

$$(3) \quad \frac{1}{x} \frac{d^2(x f_p)}{dx^2} + \omega_p^2 f_p = 0.$$

La solution générale de (3) peut se mettre sous la forme

$$(4) \quad f_p = a_p x^{-1} \sin(\omega_p x + \varphi_p),$$

$a_p$  et  $\varphi_p$  sont deux constantes indépendantes; (2) devient

$$(5) \quad \theta = a_0 x^{-1} \sin(\omega_0 x + \varphi_0) e^{-\omega_0^2 h t} + a_1 x^{-1} \sin(\omega_1 x + \varphi_1) e^{-\omega_1^2 h t} + \dots$$

Pour  $t = 0$ , l'équation (5) se transforme en

$$(6) \quad \theta(t=0) = f(x) = a_0 x^{-1} \sin(\omega_0 x + \varphi_0) + a_1 x^{-1} \sin(\omega_1 x + \varphi_1) + \dots$$

Nous supposons d'abord une sphère homogène creuse comprise entre les rayons  $r_1$  et  $r_2$ , primitivement à  $0^\circ$ . On y produit initialement, de façon homogène, une quantité de chaleur  $W$  du  $dl$  entre les rayons  $l$  et  $l + dl$ . Nous distinguons trois cas :

1° Les deux surfaces  $x = r_1$  et  $x = r_2$  sont constamment maintenues à  $0^\circ$ . Il en résulte que dans (6) les sinus sont nuls pour  $x = r_1$  et  $x = r_2$ , et l'on obtient

$$(7) \quad \theta = a_1 x^{-1} \sin\left(\pi \frac{x - r_1}{r_2 - r_1}\right) e^{-\frac{\pi^2}{(r_2 - r_1)^2} h t} + a_2 x^{-1} \sin\left(2\pi \frac{x - r_1}{r_2 - r_1}\right) e^{-\frac{4\pi^2}{(r_2 - r_1)^2} h t} + \dots$$

2° La surface  $x = r_1$  est maintenue à  $0^\circ$ , la surface  $x = r_2$  est isolée. On doit avoir encore

$$(8) \quad \sin(\omega_p r_1 + \varphi_p) = 0, \quad \text{d'où} \quad \varphi_p = -\omega_p r_1;$$

mais pour  $x = r_2$ , le flux étant nul, c'est la dérivée de  $\theta$  par rapport à  $x$  qui est nulle; les  $\omega$  doivent être les racines de l'équation

$$(9) \quad \omega r_2 = \text{tg}[\omega(r_2 - r_1)].$$

3° Les deux surfaces  $x = r_1$  et  $x = r_2$  sont isolées de l'extérieur. On doit avoir à la fois

$$(10) \quad \begin{cases} \omega_p r_1 = \text{tg}(\omega_p r_1 + \varphi_p), \\ \omega_p r_2 = \text{tg}(\omega_p r_2 + \varphi_p). \end{cases}$$

En isolant  $\text{tg} \varphi$  et en l'éliminant entre les deux équations, on trouve que les  $\omega$  doivent être les racines de l'équation

$$(11) \quad \frac{\omega r_1 - \text{tg}(\omega r_1)}{1 + \omega r_1 \text{tg}(\omega r_1)} = \frac{\omega r_2 - \text{tg}(\omega r_2)}{1 + \omega r_2 \text{tg}(\omega r_2)},$$



$\varphi$  est déterminé par l'une des deux expressions équivalentes :

$$(12) \quad \varphi = \arctg \left[ \frac{\omega r_1 - \operatorname{tg}(\omega r_1)}{1 + \omega r_1 \operatorname{tg}(\omega r_1)} \right] = \arctg \left[ \frac{\omega r_2 - \operatorname{tg}(\omega r_2)}{1 + \omega r_2 \operatorname{tg}(\omega r_2)} \right].$$

Dans les trois cas, on peut voir que si  $\omega = 0$  ou  $r_1 = 0$ , on a aussi  $\varphi = 0$ .

Pour calculer les coefficients  $a_p$ , nous formons  $\int_{r_1}^{r_2} x f(x) \sin(\omega_p x + \varphi_p) dx$ . D'après (6) cette intégrale est équivalente à une somme d'intégrales de la forme  $\int_{r_1}^{r_2} \sin(\omega_q x + \varphi_q) \sin(\omega_p x + \varphi_p) dx$ . Cette intégrale est nulle pour les trois cas envisagés si  $p \neq q$ . Si  $p = q$ , on a

$$(13) \quad \int_{r_1}^{r_2} \sin^2(\omega_p x + \varphi_p) dx = \frac{r_2 \varphi_{2,p} - r_1 \varphi_{1,p}}{2},$$

où  $\varphi_{2,p}$  vaut 1 si  $\sin(\omega_p r_2 + \varphi_p) = 0$ , et  $\sin^2(\omega_p r_2 + \varphi_p)$  si  $\omega_p r_2 = \operatorname{tg}(\omega_p r_2 + \varphi_p)$  et  $\varphi_{1,p}$  vaut 1 si  $\sin(\omega_p r_1 + \varphi_p) = 0$ , et  $\sin^2(\omega_p r_1 + \varphi_p)$  si  $\omega_p r_1 = \operatorname{tg}(\omega_p r_1 + \varphi_p)$ . Il en résulte

$$(14) \quad \int_{r_1}^{r_2} x f(x) \sin(\omega_p x + \varphi_p) dx = a_p \frac{r_2 \varphi_{2,p} - r_1 \varphi_{1,p}}{2},$$

$$(15) \quad a_p = \frac{2}{r_2 \varphi_{2,p} - r_1 \varphi_{1,p}} \int_{r_1}^{r_2} x f(x) \sin(\omega_p x + \varphi_p) dx.$$

D'autre part  $f(x) = 0$ , sauf entre  $l$  et  $l + dl$  où elle vaut  $(W du)/(4\pi l^2 \gamma)$ ; on a

$$(16) \quad \int_{r_1}^{r_2} x f(x) \sin(\omega_p x + \varphi_p) dx = \int_l^{l+dl} = \frac{W du dl}{4\pi \gamma} \frac{\sin(\omega_p l + \varphi_p)}{l},$$

$$(17) \quad a_p = \frac{W du dl}{2\pi \gamma (r_2 \varphi_{2,p} - r_1 \varphi_{1,p})} \frac{\sin(\omega_p l + \varphi_p)}{l}.$$

Pour le troisième cas (deux faces isolées), la série (2) admet un terme constant ( $\omega_0 = 0$  et  $\varphi_0 = 0$ ); on évalue directement l'intégrale (13) dans le cas de  $\omega = \varepsilon$ ,  $\varepsilon$  tendant vers zéro, d'où

$$(19) \quad \int_{r_1}^{r_2} \sin^2(\varepsilon x) dx = \int_{r_1}^{r_2} \varepsilon^2 x^2 dx = \varepsilon^2 \frac{r_2^3 - r_1^3}{3},$$

$$(20) \quad \int_{r_1}^{r_2} x f(x) \sin(\varepsilon x) dx = \int_l^{l+dl} x \frac{W du}{4\pi l^2 \gamma} \varepsilon x dx = \varepsilon \frac{W du dl}{4\pi \gamma},$$

$$(21) \quad f_0 = a_0 \frac{\sin(\varepsilon x)}{x} = \frac{3}{\varepsilon^2 (r_2^3 - r_1^3)} \frac{\varepsilon W du dl}{4\pi \gamma} \frac{\varepsilon x}{x} = \frac{3W du dl}{4\pi (r_2^3 - r_1^3) \gamma}.$$

Pour les deux premiers cas,  $f_0$  est nul.

Avec les conventions précédentes, on obtient donc toujours pour  $\theta$  :

$$(22) \quad \theta = f_0 + \frac{W du dl}{2\pi \gamma} \sum_{p=1}^{\infty} \left[ \frac{\sin(\omega_p l + \varphi_p)}{(r_2 \varphi_{2,p} - r_1 \varphi_{1,p}) l} \frac{\sin(\omega_p x + \varphi_p)}{x} e^{-\omega_p h t} \right].$$

En faisant  $r_1 = 0$  dans cette équation, on a les équations de la sphère finie pleine. Pour  $l = 0$ , on obtient les formules dans le cas d'une source centrale. Si l'on fait tendre  $r_1$  et  $r_2$  vers l'infini de sorte que  $(r_2 - r_1)$  reste fini, on retrouve les équations du mur. Enfin, en considérant  $W$  comme une puissance, fonction de la distance au centre  $l$  et du temps de chauffage  $u$ , on trouve, pour l'équation de la température qui en résulte

$$(23) \quad 0 = \int_{l=r_1}^{r_2} \int_{u=0}^l f_0 + \frac{1}{2\pi\gamma} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\sin(\omega_p x + \varphi_p)}{(r_2 \varphi_{2,p} - r_1 \varphi_{1,p})x} \int_{r_1}^{r_2} \int_0^l \frac{\sin(\omega_p l + \varphi_p)}{l} e^{-\omega_p^2 h(l-u)} W du dl.$$

Cette équation exprime la solution d'une multitude de problèmes sur la sphère (et le mur). Elle permet de retrouver les solutions particulières classiques.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

**THERMOÉLECTRICITÉ. — Influence de l'épaisseur sur la force électromotrice thermoélectrique de lames minces d'aluminium et de cobalt.** Note (\*) de M<sup>me</sup> FRANCE SAVORNIN, présentée par M. Gustave Ribaud.

Si le métal est vaporisé sur un support de verre chauffé et recuit après formation, les f. é. m. thermoélectriques, indépendantes de l'épaisseur, que présentent les lames d'aluminium sont augmentées par oxydation du métal dans l'air résiduel. Celles des lames minces de cobalt augmentent avec l'épaisseur; l'influence de l'oxydation est ici beaucoup plus atténuée.

A l'aide du montage déjà décrit <sup>(1)</sup> et perfectionné, nous avons étudié sous vide des lames minces d'aluminium et de cobalt.

Le four inférieur a été supprimé, la résistance chauffante et la lame sont placées à l'intérieur d'un couvercle en laiton qui uniformise la température pour le recuit de la lame entière. Il est possible de vaporiser le métal en maintenant la lame à une température déterminée pendant et après l'opération. On peut ainsi recuire la lame métallique après sa formation sans que la température de son support en verre ait baissé dans l'intervalle.

Dans ce nouveau montage, la température de la soudure froide au cours des mesures thermoélectriques est plus forte qu'auparavant : elle peut atteindre 150° C quand la soudure chaude est aux environs de 300°. Par des corrections convenables, on détermine la valeur qu'aurait la f. é. m. si la soudure froide était maintenue à 0° C.

**RÉSULTATS DES MESURES. — 1° Aluminium.** — Nos premiers résultats <sup>(1)</sup> montraient qu'un recuit à 100° de la lame mince ne change pas sa f. é. m.; celle-ci est sensiblement indépendante de l'épaisseur. Nous avons augmenté la température du recuit, la portant entre 150 et 225°,

et nous avons aussi vaporisé les lames sur un support de verre porté à une température constante dépassant  $90^{\circ}$ . Dans ces conditions, nous observons une augmentation de la f. é. m. dont la valeur dépend des conditions expérimentales : les soudures étant respectivement à  $0$  et  $200^{\circ}$ , la f. é. m. du couple fil d'argent/lame mince d'aluminium passe de  $670$  à  $780 \mu\text{V}$  et même  $940 \mu\text{V}$ . Ces augmentations sont dues à l'oxydation par l'air résiduel de la cloche à vide; en effet :

— si l'on place la lame chaude pendant quelques instants sous un vide médiocre de  $1 \text{ mm Hg}$ , on observe dans le vide rétabli à  $10^{-5} \text{ mm}$  une f. é. m. pouvant atteindre  $1070 \mu\text{V}$  entre  $0$  et  $200^{\circ}$ ;

— la résistance électrique mesurée sur les lames à f. é. m. augmentée est bien supérieure à celle qu'offrent à épaisseur égale les lames à f. é. m. normale. De plus, le coefficient de température de cette résistance est négatif pour des lames continues, ce qui dénonce des propriétés semi-conductrices;

— si l'on remplace l'air par une atmosphère résiduelle d'azote (à  $10^{-5} \text{ mm Hg}$ ) on retrouve des valeurs normales de la f. é. m. thermo-électrique.

Enfin, sur une lame d'aluminium étudiée dans un vide médiocre ( $1 \text{ mm de Hg}$ ) avec atmosphère résiduelle d'azote, la portion avoisinant la soudure chaude a été détruite vers  $310^{\circ}$ , avec *annulation brutale* de la f. é. m. J'ai signalé que dans une atmosphère résiduelle d'air la f. é. m. thermo-électrique subissait au contraire, à des températures du même ordre et même sous  $10^{-5} \text{ mm Hg}$ , des *augmentations brutales* formant de brusques discontinuités : il se confirme ainsi que ces discontinuités provenaient de l'oxydation de l'aluminium.

2° *Cobalt*. — Les lames de cobalt ont été vaporisées sur support en verre chauffé entre  $150$  et  $180^{\circ}$ . Leurs épaisseurs, mesurées en utilisant la colorimétrie quantitative au spectrophotomètre, sont comprises entre  $2$  et  $27 \mu\text{m}$ . Elles paraissaient stabilisées lorsque je les ai étudiées.

Pour déterminer la f. é. m. thermoélectrique du couple fil d'argent/lame mince de cobalt, il faut élever progressivement la température de la soudure chaude. Celle-ci ayant refroidi, un deuxième chauffage conduit souvent à des f. é. m. différentes, plus fortes ou plus faibles : les écarts peuvent atteindre  $15 \%$ . Aucune influence systématique de l'épaisseur, de la température du support lors de la vaporisation, de la durée ou de la température du recuit n'a pu être dégagée. Par contre, à partir de ce deuxième chauffage, les résultats sont reproductibles. Les f. é. m. obtenues dans ces conditions figurent dans le tableau suivant (soudure froide ramenée à  $0^{\circ} \text{C}$ );  $\theta$  représente la température du support en verre lors de la vaporisation, et  $t$  la durée du recuit subi par la lame mince.

Lame n°.	Épaisseur (m $\mu$ ).	f. é. m. du couple étudié ( $\mu$ V); soudure chaude à						$\theta^{\circ}$ C.	t (mn).
		50°.	100°.	150°.	200°.	250°.	290°.		
58.....	3	480	900	1350	1850	—	—	214	—
62.....	4	500	1050	1600	2300	3000	—	150	20
100.....	7,5	500	1000	1520	2200	3000	3800	175	10
105.....	8,5	500	1100	1850	2600	3500	4400	180	5
71.....	10+	650	1250	2050	2900	3750	4600	190	30
102.....	12,5	600	1300	2100	2900	3800	4600	180	20
1.....	15	900	1900	2900	3900	5100	6050	140	25
70.....	20	980	2100	3200	4400	5800	7000	165	8
92.....	27	1150	2300	3500	4600	6100	7600	190	20

Il résulte du tableau que pour des lames de cobalt d'épaisseur comprise entre 3 et 30  $\mu$ m la f. é. m. croît généralement avec l'épaisseur. On retrouve ainsi pour ce métal des propriétés analogues à celles que présente le bismuth <sup>(2)</sup>. D'autre part, l'oxydation se fait beaucoup moins sentir que dans le cas de l'aluminium : on n'observe jamais sous un vide de  $10^{-5}$  mm Hg les augmentations brutales que présente ce métal; mais ces discontinuités apparaissent pour le cobalt sous un vide médiocre de 0,1 à 1 mm Hg.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(1) F. SAVORNIN, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1969.

(2) E. A. JOHNSON et L. HARRIS, *Phys. Rev.*, 44, 1933, p. 944.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Sur la sensibilisation optique des photoconducteurs de la famille des sels de plomb*. Note (\*) de M. VLADIMIR SCHWETZOFF, présentée par M. André Danjon.

En éclairant ces photoconducteurs à basse température en lumière visible on observe, de façon *rémanente*, une augmentation de la conductibilité  $\sigma$  et une variation de la sensibilité relative  $\Delta\sigma/\sigma$ , effet que l'on appelle *sensibilisation optique*. Nous confirmons l'existence de l'effet dans PbS, PbSe et PbTe et nous l'étudions quantitativement dans PbSe; où il nous permet d'atteindre pour le palier de la réponse, des valeurs du même ordre qu'avec PbS et PbTe (à 77° K).

La photosensibilité relative d'une couche photoconductrice de conductibilité  $\sigma$  étant définie par le rapport  $\Delta\sigma/\sigma$ ,  $\Delta\sigma$  étant l'accroissement de  $\sigma$  sous l'effet d'un faible flux lumineux d'énergie définie, il a été constaté <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup> que dans certaines conditions les composés PbS, PbSe et PbTe présentent un phénomène de *sensibilisation optique* consistant dans l'augmentation de  $\Delta\sigma/\sigma$  sous l'effet d'une lumination  $It$  causée par un flux  $I$  pendant le temps  $t$ , la lumière excitatrice étant intense par rapport au flux provoquant  $\Delta\sigma$ . Cette sensibilisation est fonction de la

longueur d'onde de la lumière excitatrice et de la lumination  $I_t$ ; elle peut se conserver pendant des heures après l'extinction du flux excitateur, surtout à basse température. L'étude quantitative en a été faite sur le PbS, mais pas, à notre connaissance, sur les deux autres composés, pour lesquels elle exige des précautions contre le rayonnement ambiant,

Nous avons retrouvé cet effet de sensibilisation optique sur certaines des cellules au PbSe que nous avons fabriquées, mais il présente des différences notables par rapport aux résultats publiés sur le PbS. Nous avons pris la précaution d'éliminer le rayonnement ambiant, contrairement aux auteurs cités. Dans ces conditions nous n'avons pas constaté l'effet sur les cellules que nous réalisons au PbS obtenu par précipitation chimique; il était peu apparent sur PbS et PbTe obtenus par évaporation, mais très prononcé sur PbSe évaporé.

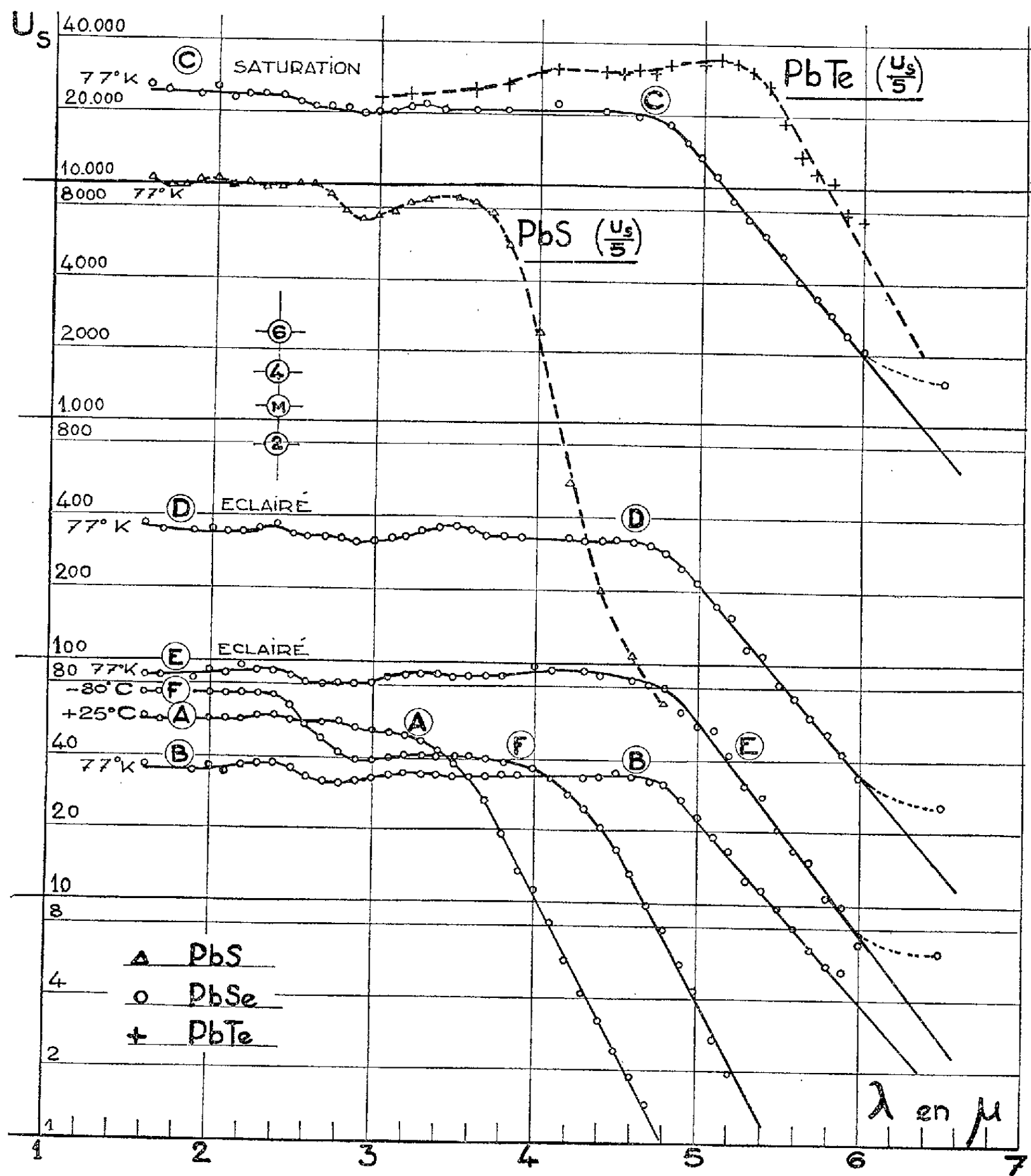
La cellule est montée à l'intérieur d'un vase de Dewar conçu pour la maintenir à la température de l'azote liquide tout en permettant de l'éclairer à la fois avec un flux monochromatique infrarouge (de l'ordre de  $10^{-6}$  W.cm $^{-2}$ ) et avec le rayonnement global d'une lampe à filament de tungstène donnant un flux de l'ordre de 0,1 W.cm $^{-2}$  sur la couche. Ce rayonnement n'est pas modulé, contrairement au premier qui est haché par un volet (130 Hz). La réponse est mesurée avec un amplificateur à pont de phase.

La figure reproduit les réponses spectrales à énergie constante (ordonnées proportionnelles au logarithme de la tension de sortie de l'amplificateur, dite « signal  $U_s$  »). A 25° C la courbe à l'allure habituelle pour ce genre de couches de PbSe : la longueur d'onde à mi-maximum est  $\lambda_{1/2} = 3,7 \mu$ .

Si on laisse agir un flux de  $2,4 \mu$  de longueur d'onde pendant qu'on refroidit progressivement la cellule on constate que  $U_s$  monte jusqu'à un maximum atteignant 20 fois la valeur à 25° C (cercle marqué « M » sur la figure); il redescend ensuite à mesure qu'on s'approche de 77° K, où l'on a la courbe spectrale B avec  $\lambda_{1/2} = 5,2 \mu$ . La résistance R de la cellule, qui est de  $3,8 \cdot 10^5 \Omega$  à 25° C, monte à  $10^{10} \Omega$ .

L'évolution du signal est due pour une grande part à l'intervention, calculable d'ailleurs, de la valeur de R sur le circuit électrique. En supposant  $\Delta\sigma/\sigma$  constant, on calcule que  $U_s$  est maximum pour R voisin de  $8 \cdot 10^5 \Omega$  dans notre cas. L'idée nous est donc venue d'essayer de réadapter R, trop grand à basse température, en l'abaissant par un éclairage continu. L'expérience a confirmé cette possibilité : R peut être ramené vers  $10^6 \Omega$  et  $U_s$  atteint alors des valeurs de même ordre que pour PbS et PbTe (courbes en pointillé). Au surplus, l'expérience a mis en évidence qu'il suffit d'une brève lumination pour obtenir non seulement une augmentation *rémanente* de  $\sigma$ , mais aussi de  $\Delta\sigma/\sigma$ , stables toutes deux à 77° K. Ainsi, un éclair de 2 s multiplie  $\sigma$  par 12 et  $U_s$  par 20. Une lumi-

nation croissante les fait croître progressivement (cercles marqués 2, 4, 6 sur la figure) jusqu'à des valeurs de *saturation*,  $\sigma$  étant multiplié par 6 500 et  $U_s$  par 630. La réponse spectrale C de la cellule saturée reste très semblable à celle de la cellule non excitée.



En présence d'un éclaircissement excitateur permanent on obtient les courbes D et E, cette dernière pour un éclaircissement plus fort (la courbe F concerne la température de  $-80^\circ\text{C}$  où l'effet n'existe pas). Il est remarquable que toutes ces courbes sont très semblables entre elles (sauf la pente légèrement accrue de E), et qu'elles ont de longs paliers horizontaux

(en fonction de  $\lambda$ ), résultats très différents de ceux connus pour PbS, où il y a décalage de  $\lambda_{1,2}$  par apparition d'une bande à  $3,5 \mu$ .

En effectuant les corrections de circuit pour tenir compte de la variation de R, on arrive à la conclusion que  $\Delta\sigma/\sigma$  ne reste pas constant en fonction de  $It$  mais passe par un maximum de l'ordre de 3 fois sa valeur pour la cellule  $\delta$  non excitée, pour tendre ensuite asymptotiquement vers 0,2 fois cette valeur. Cette marge de variation est faible quand on pense que  $\sigma$  varie dans un rapport  $6,5 \cdot 10^3$ , mais la *sensibilisation optique* se manifeste nettement du fait que  $\Delta\sigma/\sigma$  s'accroît et, surtout, du fait que l'effet est *rémanent* à basse température pendant plusieurs heures.

Outre les différences par rapport au PbS déjà mentionnées, nous soulignerons que dans notre cas  $\Delta\sigma/\sigma$  n'est pas nul pour la couche non excitée et que  $\Delta\sigma$  ne fait que décroître, alors que Chasmar et Gibson trouvent (pour le PbS) un  $\Delta\sigma$  nul au départ, croissant ensuite, soit constamment, soit pour atteindre une saturation, soit même pour décroître après passage par un maximum.

Ces auteurs, ayant montré que la conduction est de *type p*, font l'hypothèse de l'existence de *pièges à électrons*, mais ils constatent que le modèle classique des semi-conducteurs ne suffit pas pour interpréter les résultats d'expérience. La théorie de l'effet reste donc à faire. Nos résultats confirment son existence dans PbS, PbSe et PbTe et font connaître les particularités propres au PbSe.

Du point de vue pratique, nous montrons qu'on peut, à basse température, utiliser cet effet pour adapter la résistance de certaines cellules de PbSe à l'amplificateur et d'atteindre de la sorte des sensibilités du même ordre qu'avec des cellules à PbS ou à PbTe.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(<sup>1</sup>) A. F. GIBSON, *Nature*, 163, 1949, p. 321.

(<sup>2</sup>) L. GENZEL et H. MÜSER, *Z. Phys.*, 127, 1950, p. 194.

(<sup>3</sup>) R. P. CHASMAR et A. F. GIBSON, *Proc. Phys. Soc.*, B 64, 1951, p. 595.

(Observatoire de Paris.)

SEMI-CONDUCTEURS. — *La contribution relative des porteurs majoritaires et minoritaires au courant à travers les contacts redresseurs métal-germanium*. Note (\*) de MM. GUY MESNARD et ALEXANDRE DOLCE, présentée par M. Louis Néel.

On évalue les courants d'électrons et de trous au contact et à la limite de la zone de charge d'espace en fonction de la tension appliquée. On en tire des conclusions sur l'utilisation de ces contacts comme émetteurs et collecteurs de transistors.

Nous avons, dans de précédentes Notes, calculé les courants de porteurs minoritaires (<sup>1</sup>) et majoritaires (<sup>2</sup>) à travers les contacts redresseurs métal-

germanium de type  $n$  (contacts non formés, problème à une dimension). Conservant les notations antérieures, nous avons

$$(1) \quad I_p = I_{pi} + I_{pb} = qp_0 \sqrt{\frac{D_p}{\tau}} (e^V - 1) + qp_0 v_s (e^V - 1),$$

$$(2) \quad I_n = I'_n + I''_n = -A e^{-Y'-V} + B e^{-Y'} = -A e^{-Y'_0} + B e^{-Y'_0 + V}.$$

Nous nous proposons, après avoir complété notre étude du courant  $I_n$ , d'en tirer des conséquences sur le fonctionnement de ces contacts en émetteurs et collecteurs de transistors.

On a pris jusqu'ici, pour le courant  $I_n$  normal,  $B = A$ . Cette approximation n'est plus valable pour  $V$  assez grand, car  $n$  prend au voisinage de la barrière une valeur très différente de  $n_0$ . On doit, en fait, utiliser la formule (16) d'une autre Note <sup>(3)</sup>, qui, avec ici

$$B = A e^{-N_0} \quad \text{et} \quad e^{-N_0} = \frac{n}{n_0} = 1 + \frac{p_0}{n_0} (e^V - 1)$$

donne

$$(3) \quad I_n = A e^{-Y'_0} (e^V - 1) \left( 1 + \frac{p_0}{n_0} e^V \right) = A e^{-Y'_0} (e^V - 1) (1 + \lambda^2 e^V).$$

D'autre part, la densité de charge au contact

$$(4) \quad \sigma = \frac{-\varepsilon\varepsilon_0}{2\pi\beta k} F(Y) = \frac{-\varepsilon\varepsilon_0}{2\pi\beta k} \lambda^{-\frac{1}{2}} (Y'_0 - V + \lambda^2 e^{Y'_0})^{\frac{1}{2}}$$

a été jusqu'ici supposée constante, d'où une augmentation de  $Y'_0$  avec  $V$ . En réalité,  $\sigma$  peut varier. Par exemple, en admettant avec W. H. Brattain et J. Bardeen <sup>(4)</sup> l'existence d'électrons sur deux catégories de niveaux de surface, niveaux donneurs (densité,  $N_d$ ; potentiel,  $\varphi_d$ ) très voisins de la bande de conductibilité et neutres quand ils sont occupés, niveaux accepteurs (densité,  $N_a$ ; potentiel,  $\varphi_a$ ) très voisins de la bande de valence et neutres quand ils sont vides, l'occupation de ces niveaux étant calculée respectivement à l'aide des potentiels de Fermi  $\varphi_n$  et  $\varphi_p$ , on peut écrire (contacts assez redresseurs avec  $N_a \gg N_d$ )

$$(5) \quad \sigma = qN_d - qN'_d e^{Y'-V} - qN_a \left( 1 + \frac{N'_a}{N_a} e^{V-Y} \right)^{-1},$$

avec

$$N'_d = \lambda^{-1} N_d e^{\beta(\varphi_d - \psi_s)} \quad \text{et} \quad N'_a = \lambda N_a e^{\beta(\psi_s - \varphi_a)},$$

$\sigma$  varie tout particulièrement lorsque  $V$  est assez grand, le niveau de Fermi à la surface se rapprochant de la bande de valence; on peut alors prendre  $\sigma = a - [b/(1 + C e^{Y'_0})] \neq [-b/(1 + C e^{Y'_0})]$  et, portant dans (4), on voit que la croissance de  $Y'_0$  avec  $V$  s'atténue. Il est peut-être plus plausible d'admettre l'existence, sur la surface, de pièges du genre de ceux que nous avons déjà considérés <sup>(1)</sup>. La fraction des pièges occupés est alors

$$(6) \quad f = \frac{C_n n + C_p p_1}{C_n(n + n_1) + C_p(p + p_1)}.$$



Pour les contacts assez redresseurs avec  $C_p \gg C_n$ , on peut prendre

$$f_s = \left(1 + \frac{p_s}{p_1}\right)^{-1},$$

et l'on est conduit à la même conclusion que ci-dessus. Remarquons que l'expression antérieure de  $F(Y)$  suppose des valeurs assez faibles de  $f$  en dehors de la surface.

Enfin on doit tenir compte pour  $I_n$  des effets de génération ou de recombinaison dans la zone de charge d'espace, comme on l'a fait pour  $I_p$  <sup>(1)</sup>. Les courants à la limite,  $x = d$ , de la zone de charge d'espace étant affectés de l'indice  $i$ , on a nécessairement

$$I_n = I_{ni} - qp_0 v_s (e^V - 1).$$

Il est logique de prendre

$$\begin{aligned} I'_n &= -A e^{-Y'_0}, & I'_{ni} &= -A e^{-Y'_0} - qp_0 v_s, \\ I''_n &= B e^{-Y'_0 + V} - qp_0 v_s e^V, & I''_{ni} &= B e^{-Y'_0 + V}; \end{aligned}$$

d'où

$$I_n = A e^{-Y'_0} (e^V - 1) (1 + \lambda^2 e^V) - qp_0 v_s e^V, \quad I_{ni} = A e^{-Y'_0} (e^V - 1) (1 + \lambda^2 e^V) - qp_0 v_s.$$

Pour  $1 \ll e^V \ll \lambda^{-2}$ , on a sensiblement

$$I_n = (A e^{-Y'_0} - qp_0 v_s) e^V, \quad I_{ni} = A e^{-Y'_0} e^V$$

et

$$(7) \quad I = \left( A e^{-Y'_0} + qp_0 \sqrt{\frac{D_p}{\tau}} \right) e^V,$$

tandis que pour  $e^V \ll 1$ , on obtient

$$I_n = -A e^{-Y'_0}, \quad I_{ni} = -(A e^{-Y'_0} + qp_0 v_s)$$

et

$$(8) \quad I = - \left( A e^{-Y'_0} + qp_0 \sqrt{\frac{D_p}{\tau}} + qp_0 v_s \right).$$

Si le terme  $qp_0 v_s$  de cette dernière formule est important, on s'explique certaines formes de caractéristiques  $I(V)$  [cf. la figure de la référence <sup>(1)</sup>], que l'on obtient couramment (dans le sens direct  $v_s$  est en général beaucoup plus petit). Dans les transistors, ce sont les courants  $I_{ni}$  et  $I_{pi}$  qui sont les plus intéressants et l'on voit que la proportion d'électrons dans le courant inverse est plus grande que dans le courant direct.

On déduit de ce qui précède les propriétés des contacts émetteurs. Tant que  $V$  (positif) est assez faible, le rapport  $I_p/I_n$  doit augmenter (influence de la recombinaison superficielle et variation de  $Y'_0$ ). Pour  $V$  plus élevé, ces facteurs ne jouent plus beaucoup et, comme  $\lambda^2 e^V$  cesse d'être petit par rapport à l'unité,  $I_p/I_n$  diminue. Pour les valeurs très élevées de  $V$ , ce qui précède n'est plus valable (la barrière disparaît, les expressions de  $I_n$  et de  $I_p$  cessent d'être appli-

cables et l'on ne peut plus négliger la chute de tension à l'intérieur du germanium, comme on l'a fait ci-dessus), mais il est clair que la proportion d'électrons dans le courant augmente (cette zone est d'ailleurs peu intéressante). Nous expliquons ainsi les résultats expérimentaux obtenus par divers auteurs.

Pour préciser le comportement des contacts collecteurs, il faut déterminer la variation de  $I$  quand  $p_0$  et  $n_0$  augmentent d'une même quantité. Bornons-nous au cas d'une tension inverse assez grande. Les deux derniers termes de l'expression (8) augmentent rapidement, à la différence du premier; d'où de grandes variations du courant inverse s'ils sont prépondérants (ils le seront d'autant plus que  $p_0$  aura une grande valeur); si le dernier terme seul est prépondérant, le courant direct variera beaucoup moins que le courant inverse (les caractéristiques doivent alors avoir la forme particulière signalée plus haut), ce que l'expérience donne souvent. Remarquons, en outre, que  $v_i$  augmente avec  $n_0$ , de sorte que, si  $p_0$  est assez élevé, le courant inverse varie plus vite que linéairement avec  $p_0$ . Signalons enfin que notre théorie renferme une explication de valeurs du coefficient  $\alpha$ , pour les transistors à contacts, supérieures à l'unité; cela tient à ce que le courant inverse d'électrons peut lui-même dépendre beaucoup de  $p_0$ .

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(1) G. MESNARD et A. DOLCE, *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 42.

(2) G. MESNARD et A. DOLCE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2025.

(3) G. MESNARD et A. DOLCE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2141.

(4) *Bell Syst. Techn. J.*, 32, 1953, p. 1.

(Institut de Physique générale de l'Université, Lyon.)

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Détection hétérodyne de la précession libre en résonance magnétique nucléaire.* Note de MM. **HENRI BENOIT** et **ROBERT KLEIN**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. *Dispositif expérimental.* — Nous utilisons un montage classique en pont à basse impédance (<sup>1</sup>). L'oscillateur est piloté par quartz à la fréquence fixe  $\nu_0 = 8,05$  MHz. Un récepteur filtre amplifie et détecte le signal sortant du pont. On fait varier sa fréquence d'accord  $\nu_1$  de part et d'autre de  $\nu_0$ .

Nous avons étudié la résonance des protons de l'eau dans des solutions de  $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$  à diverses concentrations. Le champ tournant  $H_1$  vaut  $6 \cdot 10^{-2}$  gauss.

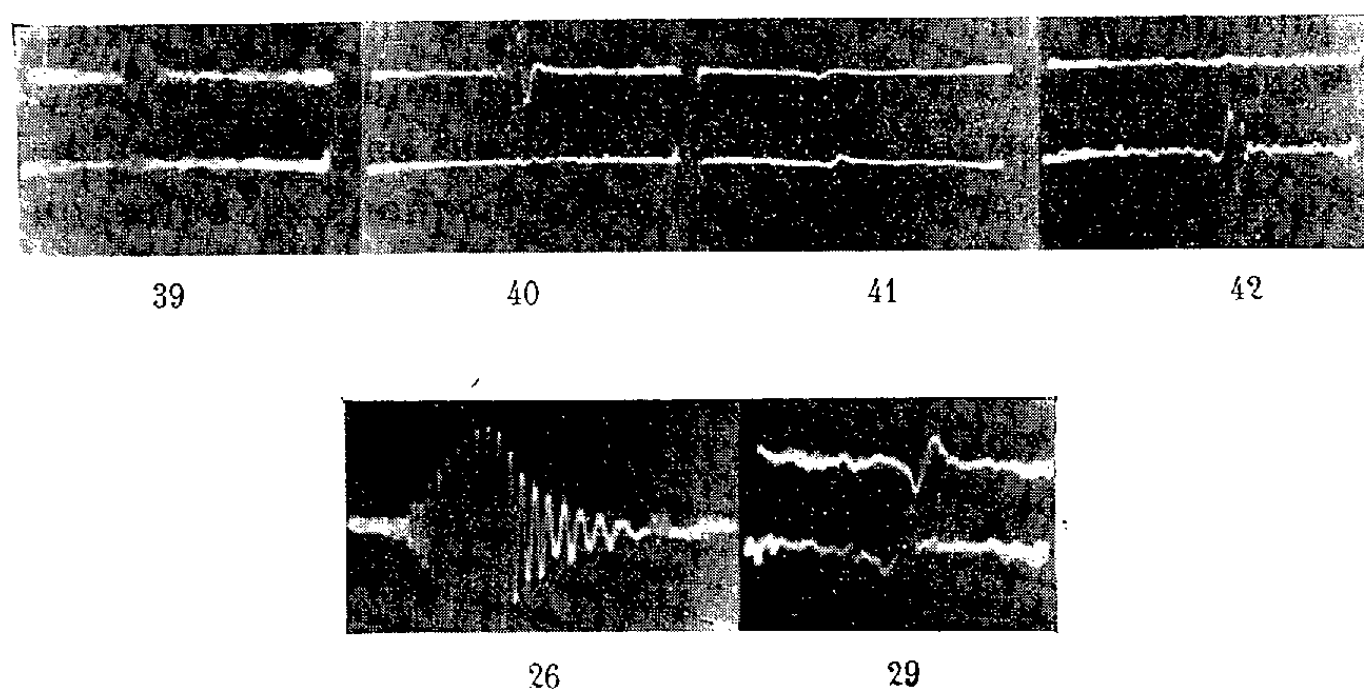
2. *Effets observés.* — On passe deux fois par période à la résonance. Les photographies montrent l'aspect du phénomène observé. Elles sont obtenues avec une solution à N/100. Le balayage est de 25 gauss. L'aller et le retour du spot sont photographiés séparément grâce à des signaux rectangulaires. Les photographies 39 et 40 sont obtenues pour  $\nu_1 < \nu_0$ ; 41 pour  $\nu_1 = \nu_0$ ; 42 pour  $\nu_1 > \nu_0$ . Dans cette série le seul paramètre variable est  $\nu_1$ .

On remarque pour  $\nu_1 \neq \nu_0$  :

- a. l'augmentation de sensibilité;
- b. les battements qui ne se produisent que pour l'un des passages alors que l'autre ne donne pas de signal observable;
- c. que les propriétés des deux passages sont interverties suivant que  $\nu_1 < \nu_0$  ou  $\nu_1 > \nu_0$  :

26 correspond à 39 avec le gain horizontal augmenté;

29 correspond à 41 avec le gain vertical augmenté.



3. *Explication.* — Le champ directeur est  $H_0 = H_c + h \sin(2\pi \cdot 50)t$ , avec  $H_c = -2\pi\nu_0/\gamma$ .

Le champ efficace se réduit donc à  $H_c = h \sin 100\pi t + H_1$  ( $h \gg H_1$ ).

Le temps de passage par la résonance est lié à l'amplitude de  $h$  :

$$t_R = \left| \frac{H_1}{\dot{H}_0} \right| \sim \frac{2 \cdot 10^{-4}}{h_{\text{gauss}}} \text{ s}$$

et la demi-période de balayage  $T_0$ , vaut  $10^{-2}$  s.

Ainsi on a  $t_R \ll (1/\gamma H_1)$ , et la condition adiabatique n'est pas satisfaite. Par ailleurs, la forme des signaux a été calculée en détail par R. Gabillard <sup>(2)</sup>. Supposons le récepteur de gain  $g(\nu)$  réglé sur la fréquence  $\nu_1 < \nu_0$ . On a

$$(1) \quad g(\nu_1) \gg g(\nu_0).$$

A l'instant,  $t$ , il entre dans le récepteur deux signaux :

a. Une onde sinusoïdale de fréquence  $\nu_0$ ; en effet l'oscillateur délivre une tension de 1,5 V; le pont affaiblit 500 fois; il sort donc 3 mV.

b. Le signal de résonance nucléaire  $S(t)$  de fréquence variable

$$(2) \quad \nu = \nu_0 - \frac{\gamma h}{2\pi} \sin 100\pi t \text{ et d'amplitude } |S(t)| \ll 3 \text{ mV.}$$

Il n'agit qu'aux époques telles que  $\nu$  soit dans la bande passante du récepteur

centrée sur  $\nu_1$ . Les inégalités (1) et (2) permettent aux deux sortes de signaux d'avoir des amplitudes comparables; ils se composent alors dans ce détecteur et l'on recueille à la sortie une tension en  $\cos \pi(\nu_1 - \nu_0)t$ . Les deux raies correspondant au balayage à champ croissant, puis décroissant, sont données par  $\sin 100 \pi t = (2 \pi / \gamma h)(\nu_0 - \nu_1)$ .

Supposons  $\nu_1 - \nu_0$ .

Raie à champ croissant :

$$t_1 \sim 10^{-6} \left( \frac{\nu_0 - \nu_1}{h} \right).$$

Par exemple :  $\nu_0 - \nu_1 = 10^4$  Hz;  $h = 20$  gauss;  $t_1 \sim 5 \cdot 10^{-4}$  s avec une solution à N/100 de  $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$ ,  $T_2 = 5 \cdot 10^{-3}$ .

Après le passage par la résonance les noyaux sont en précession libre; pour observer le phénomène il faut donc  $t_1 < T_2$ . Ceci est réalisé et l'on observe la raie.

Raie à champ décroissant :

$$t'_1 = T_0 - t_1 \sim 10^{-2} \text{ s},$$

$t_1 > T_2$  on s'explique que la raie ne soit pas observée.

4. *Applications.* — 1° Le récepteur n'étant pas accordé sur la fréquence  $\nu_0$  de l'oscillateur, le danger de saturation est écarté et l'on peut travailler commodément avec un gain H. F. plus fort, ce qui augmente la sensibilité du montage.

2° Nous nous proposons d'étudier l'influence de l'inhomogénéité du champ directeur et d'appliquer cette méthode d'observation à la mesure des temps de relaxation, assez longs, si les prévisions de la théorie sur le rôle de l'inhomogénéité s'avèrent exactes.

(<sup>1</sup>) R. GABILLARD, *Comptes rendus*, 237, p. 705.

(<sup>2</sup>) *Thèse (Revue Scientifique*, Paris, 1953, p. 333).

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Polarisation nucléaire par effet Overhauser dans les solutions d'ions paramagnétiques.* Note (\*) de MM. ANATOLE ABRAGAM, JEAN COMBRISSE et IONEL SOLOMON, présentée par M. Francis Perrin.

L'extension de l'effet Overhauser aux solutions d'ions paramagnétiques doués de structure hyperfine a permis d'augmenter un signal de résonance nucléaire de protons dans un rapport considérable, de réaliser un oscillateur à protons du type « maser » et de fournir une méthode de mesure précise du champ magnétique terrestre.

THÉORIE. — Le champ magnétique fluctuant produit par des spins électroniques animés d'un mouvement rapide par rapport à des spins nucléaires constitue pour ceux-ci, dans un champ appliqué  $H_0$ , un mécanisme de relaxa-

tion efficace. Il existe alors entre la polarisation moyenne  $\langle I_z \rangle$  d'un spin nucléaire et la polarisation  $\langle S_z \rangle$  d'un spin électronique une relation du type

$$(1) \quad \frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1} \{ \langle I_z \rangle - I_0 + f\rho[\langle S_z \rangle - S_0] \} \quad (1), (2),$$

où  $I_0$  et  $S_0$  sont les polarisations qui correspondent à l'équilibre thermique,  $f$  est le coefficient de fuite,  $f = 1 - [T_1/(T_1)_0]$ ,  $(T_1)_0$  est le temps de relaxation correspondant à des mécanismes de relaxation nucléaire, autres que le couplage avec les spins électroniques,  $\rho$  est un coefficient sans dimensions qui dépend de la forme du spectre du mouvement relatif électron-noyaux et de la nature du couplage de leurs spins. Dans le cas d'un mouvement relatif très rapide (spectre blanc)  $\rho = -1$  pour un couplage scalaire et  $+1/2$  pour un couplage dipolaire <sup>(2)</sup>, <sup>(4)</sup>.

Si, par l'application d'un champ de radiofréquence intense à la fréquence électronique  $\omega_e$ , on impose à  $\langle S_z \rangle$  une valeur différente de  $S_0$ , on a en régime permanent :

$$(2) \quad \langle I_z \rangle = I_0 - f\rho[\langle S_z \rangle - S_0].$$

En particulier si  $\langle S_z \rangle = 0$  (saturation complète) et  $f = 1$ ,  $\langle I_z \rangle = (I_0 - S_0)$  pour le couplage scalaire et  $[I_0 + (1/2)S_0]$  pour le couplage dipolaire. Comme  $|S_0| \gg |I_0|$ , il en résulte un accroissement considérable de la polarisation nucléaire <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>. Pour des moments nucléaires positifs, cette polarisation est positive dans le cas de couplage scalaire et négative pour un couplage dipolaire. Dans ce dernier cas, qui est celui des ions paramagnétiques dissous dans l'eau, en fonction de la saturation électronique, la polarisation des protons commence par décroître, passe par zéro, puis croît à nouveau en valeur absolue.

Si l'ion paramagnétique possède une structure hyperfine due au couplage d'un spin électronique  $1/2$  avec un spin nucléaire  $\vec{K}$  il existe  $2(2K+1)$  niveaux d'énergie de l'ion paramagnétique, donnés par les formules de Breit-Rabi. Les formules (1) et (2) sont encore valables dans le cas du mouvement rapide, mais la saturation complète d'une des fréquences électroniques conduit pour  $\langle S_z \rangle$  à une valeur qui dépend de la transition choisie et du mécanisme de relaxation électronique de l'ion paramagnétique lui-même. Dans le cas des champs  $H_0$  faibles, la saturation d'une transition  $\Delta F = \pm 1$ , dont la fréquence  $\Omega$  est beaucoup plus grande que la fréquence de Larmor  $\omega_e = \gamma_e H_0$ , conduit à une valeur de  $\langle S_z \rangle$  de l'ordre de  $\Omega S_0 / [(2K+1)\omega_e]$  et permet des accroissements de polarisation nucléaire bien supérieurs à ceux de l'effet Overhauser classique. Dans le cas particulier du radical paramagnétique employé (disulfonate de peroxyamine  $[(SO_3)_2NO K_2]$ ),  $K = 1$  et si l'on sature dans un champ très faible la transition  $F = 3/2$ ,  $m_F = 3/2 \rightarrow F = 1/2$ ,  $m_F = 1/2$  de fréquence 56 MHz, on trouve  $\langle S_z \rangle \cong -(8/27)(\Omega/\omega_e)S_0$  si la relaxation entre les divers niveaux de l'ion est purement électronique, isotrope et a un spectre

blanc, et des résultats du même ordre pour d'autres mécanismes de relaxation plausibles. Pour  $\Omega \gg \omega_e$ ,  $\langle S_z \rangle$  et donc  $\langle I_z \rangle$  deviennent indépendants de  $H_0$ . Dans un champ élevé, au contraire, la saturation d'une transition permise  $\Delta m_s = \pm 1$ ,  $\Delta m_K = 0$ , conduit avec les mêmes hypothèses à  $\langle S_z \rangle = (2/3)S_0$  et à une polarisation nucléaire trois fois plus petite qu'en l'absence de structure hyperfine. La polarisation nucléaire  $\langle I_z \rangle$  obtenue, étant négative pour des moments nucléaires positifs, ces moments cèdent de l'énergie à un champ de radiofréquence appliqué à la fréquence  $\omega_{\text{nucl}} = \gamma_n H_0$ .

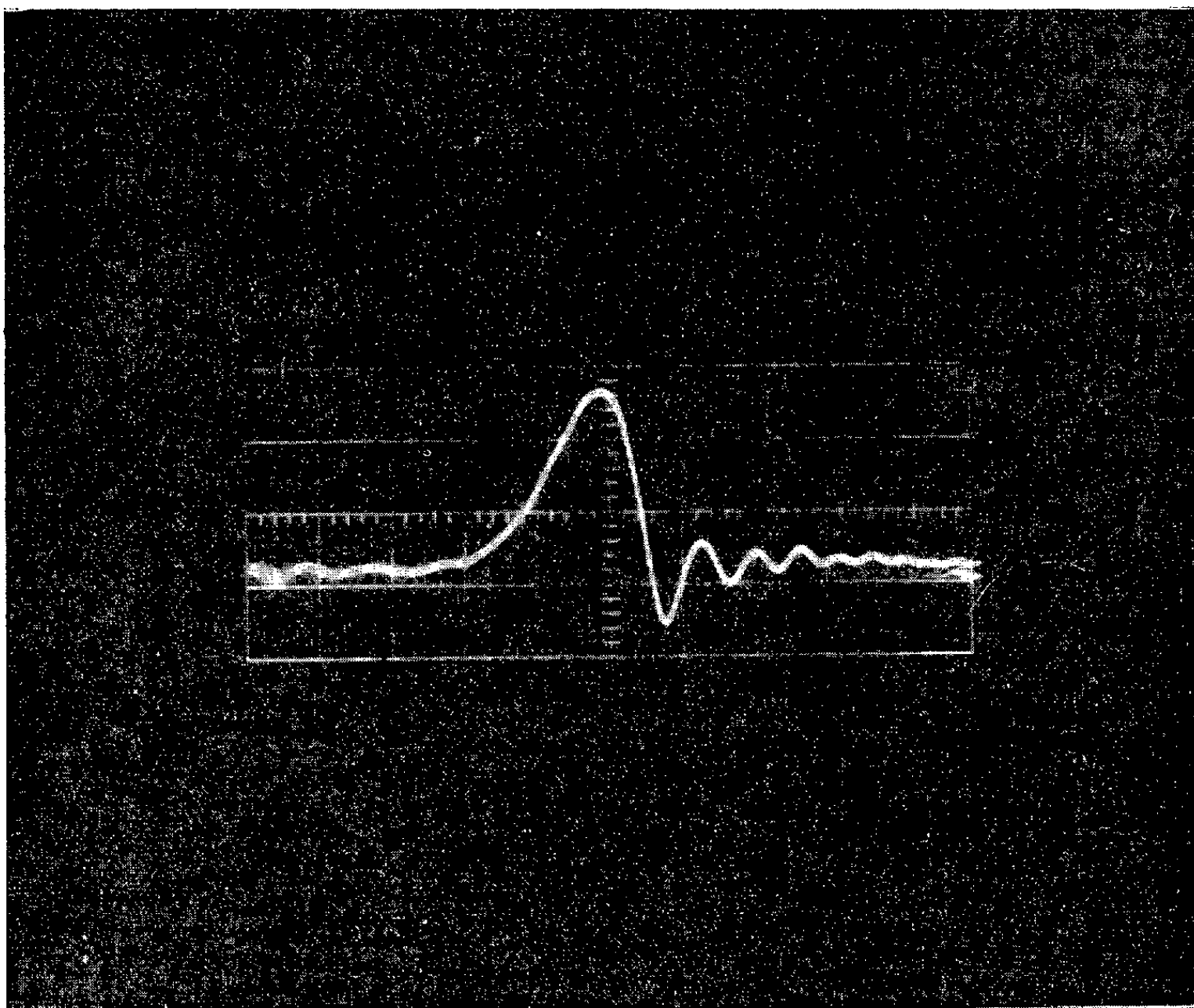


Fig. 1. — Signal de résonance de protons dans le champ terrestre.  
La trace représente un balayage de 3 mgauss. L'échantillon a un volume d'environ 100 cm<sup>3</sup>.

On réalise ainsi les conditions de fonctionnement d'un auto-oscillateur du type « Maser » (<sup>3</sup>). La condition d'accrochage d'un tel oscillateur s'écrit  $Q\eta \geq (2\pi\gamma_n M_0 T_2)^{-1}$ , où  $Q$  est le coefficient de surtension du circuit de radiofréquence,  $\eta$  le coefficient de remplissage de la bobine,  $M_0$  l'aimantation par unité de volume des noyaux  $I$  et  $T_2$  leur temps de relaxation transversal. La puissance  $P$  de l'oscillateur en régime continu est donnée par

$$P = \frac{M_0 H_0}{T_1} \left( 1 - \frac{Q_0}{Q} \right),$$

où  $Q_0$  est la valeur limite d'accrochage.

RÉSULTATS. — *a. Résonance dans le champ terrestre.* — La figure 1 représente le signal de résonance de protons obtenu à la fréquence de Larmor du champ terrestre de 1948,5 Hz. L'échantillon d'un volume de 100 cm<sup>3</sup> est une solution aqueuse de disulfonate de peroxyamine<sup>(6)</sup> qui fait passer le temps de relaxation des protons de l'eau de 2,4 à 1 s environ. Cette raie a une demi-largeur à mi-hauteur de  $8 \cdot 10^{-5}$  gauss et avec un rapport signal sur bruit de 100, peut permettre une mesure du champ terrestre à  $10^{-6}$  gauss près. Un fonctionnement stable en auto-oscillateur a pu être obtenu avec le même échantillon en augmentant artificiellement le coefficient Q du circuit de résonance des protons par réaction positive.

*b. Résonance dans un champ élevé.* — Une solution de ce même ion de disulfonate de peroxyamine a été étudiée dans un champ de 3 000 gauss (fréquence électronique, 9 000 MHz) où la résonance électronique présente une structure hyperfine à trois composantes. Un effet Overhauser a été obtenu en saturant partiellement l'une quelconque de ces trois raies de résonance. Comme prévu, en fonction de l'amplitude croissante du champ U.H.F. le signal de résonance des protons a diminué, s'est annulé, puis a cru en sens inverse. La source U.H.F. n'ayant permis qu'une saturation très incomplète de la résonance électronique, l'accroissement du signal n'a été qu'un dixième environ de l'accroissement maximum prévu par la théorie. Des expériences sont en cours qui doivent permettre de saturer plus complètement la résonance électronique.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(<sup>1</sup>) A. OVERHAUSER, *Phys. Rev.*, **89**, 1953, p. 689.

(<sup>2</sup>) I. SOLOMON, *Phys. Rev.*, **99**, 1955, p. 559.

(<sup>3</sup>) A. OVERHAUSER, *Phys. Rev.*, **92**, 1953, p. 417.

(<sup>4</sup>) A. ABRAGAM, *Phys. Rev.*, **98**, 1955, p. 1729.

(<sup>5</sup>) J. COMBRISSE, A. HONIG et C. TOWNES, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2451.

(<sup>6</sup>) Préparé pour nous par M. Sutton.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Constantes de formation des complexes de certains acides aminés avec le nickel. Interprétation de l'effet de chelation.* Note (\*) de M<sup>lle</sup> SIMONNE PELLETIER, présentée par M. Georges Chaudron.

Les constantes de formation ont été déterminées à 10, 30 et 40° en titrant, par la potasse, différents mélanges méthionine-Ni<sup>++</sup>, sérine-Ni<sup>++</sup> et valine-Ni<sup>++</sup>.

La connaissance de ces constantes à plusieurs températures permet le calcul des variations d'enthalpie, d'énergie libre et d'entropie mises en jeu lors de la formation de ces complexes.

En employant la même méthode que celle utilisée précédemment (<sup>1</sup>) pour la détermination à 20°C des constantes de formation de la méthionine, de la

sérine et de la valine avec le nickel, on peut établir la courbe de formation  $\bar{n} = f[p(R^-)]$  dont l'équation est la suivante :

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1)(R^-)K'_{f1} + (\bar{n} - 2)(R^-)^2K'_{f2} + (\bar{n} - 3)(R^-)^3K'_{f3} = 0,$$

$K'_{f1}$ ,  $K'_{f2}$  et  $K'_{f3}$  étant les constantes de formation, à partir des éléments constitutifs, des trois complexes qui, nous l'avons vu (<sup>2</sup>), prennent naissance dans ces conditions.

L'application de cette méthode à différentes températures exige certaines précautions, en particulier maintenir les électrodes de mesures 24 h à l'avance à la température désirée pour avoir au moment de l'emploi des électrodes parfaitement en équilibre et corriger les concentrations pour l'effet de température, cette dernière est maintenue constante à  $\pm 0^{\circ},01$ .

Le tableau I rassemble les constantes de formation des neuf complexes étudiés qui sont les moyennes des valeurs obtenues par différents modes de calcul à partir de la courbe de formation.

TABLEAU I.

t°C.	Valine.			Sérine.			Méthionine.		
	log $K'_{f1}$ .	log $K'_{f2}$ .	log $K'_{f3}$ .	log $K'_{f1}$ .	log $K'_{f2}$ .	log $K'_{f3}$ .	log $K'_{f1}$ .	log $K'_{f2}$ .	log $K'_{f3}$ .
10.....	5,62	10,10	12,76	5,66	10,37	13,68	5,77	10,64	13,44
30.....	5,37	9,53	11,96	5,44	9,82	12,79	5,46	10,05	12,50
40.....	5,31	9,39	11,71	5,27	9,57	12,34	5,39	9,87	12,24

On peut alors calculer les variations d'enthalpie  $\Delta H_0$ , d'énergie libre  $\Delta F_0$  et d'entropie  $\Delta S_0$ . Ce sont, remarquons-le, des valeurs qui font intervenir les constantes apparentes et non les constantes vraies (voir tableau II).

TABLEAU II.

		Système.	log $K'_{fn}$ .	$-\Delta F_0$ (kcal).	$-\Delta F'_0$ (kcal).	$-\Delta H_0$ (kcal).	$\Delta S_0$ (cal.mol <sup>-1</sup> .deg <sup>-1</sup> ).	$\Delta S'_0$ (cal.mol <sup>-1</sup> .deg <sup>-1</sup> ).
Valine	{	Ni <sup>++</sup> + R <sup>-</sup> .....	5,45	7,43	9,79	4,33	10,4	18,3
		NiR <sup>+</sup> + R <sup>-</sup> .....	4,27	5,82	8,18	5,42	1,4	9,3
		NiR <sub>2</sub> + R <sup>-</sup> .....	2,48	3,38	5,74	4,50	-3,8	4,1
Sérine	{	Ni <sup>++</sup> + R <sup>-</sup> .....	5,44	7,42	9,78	5,22	7,8	15,7
		NiR <sup>+</sup> + R <sup>-</sup> .....	4,50	6,14	8,50	5,67	1,6	9,5
		NiR <sub>2</sub> + R <sup>-</sup> .....	3,03	4,13	6,49	6,27	-7,2	0,7
Méthionine	{	Ni <sup>++</sup> + R <sup>-</sup> .....	5,56	7,58	9,94	5,17	8,1	16,0
		NiR <sup>+</sup> + R <sup>-</sup> .....	4,63	6,32	8,68	5,17	3,9	11,8
		NiR <sub>2</sub> + R <sup>-</sup> .....	2,63	3,59	5,95	6,42	-9,5	-1,6
Ammoniaque (*)	{	Ni <sup>++</sup> + NH <sub>3</sub> .....	2,71	3,70	6,06	3,5	0,7	7,2
		Ni(NH <sub>3</sub> ) <sup>++</sup> + NH <sub>3</sub> .....	2,16	2,95	5,31	3,5	-1,8	6,1
		Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>++</sup> + NH <sub>3</sub> .....	1,65	2,25	4,61	3,5	-4,2	3,7
		Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>++</sup> + NH <sub>3</sub> .....	1,11	1,51	3,87	3,5	-6,7	1,2
		Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>++</sup> + NH <sub>3</sub> .....	0,67	0,91	3,27	3,5	-8,7	-0,8
		Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>++</sup> + NH <sub>3</sub> .....	0,05	-0,06	2,30	3,5	-11,9	-4,0

(\*) Valeurs de I. Poulsen et J. Bjerrum (<sup>2</sup>), corrigées pour être à la même force ionique.



On constate que, pour un même acide aminé les enthalpies de formation correspondant aux différents complexes successifs sont du même ordre de grandeur ( $k'_{fn}$  est la constante de formation à 25° du complexe d'ordre  $n$  à partir du complexe d'ordre immédiatement inférieur).

Si l'on définit comme G. Schwarzenbach (\*) l'effet de chélation par la différence entre la constante de formation d'un complexe métal-agent bidentate et celle d'un complexe du même métal avec deux molécules complexantes simples, on a

$$\text{effet de chélation} = \log k'_{f_1}(\text{R}^-) - \log k'_{f_1} k'_{f_2}(\text{NH}_3).$$

Le tableau III met en évidence une variation de stabilité qui est toujours positive, en outre, on voit que l'effet de chélation est plus prononcé pour les complexes du système  $\text{Ni}^{++}$  éthylènediamine (3) que pour les systèmes  $\text{Ni}^{++}$  acides aminés étudiés. Ceci est normal car la liaison métal-COO dans un acide aminé est vraisemblablement plus faible que la liaison métal-N.

TABLEAU III.

	Valine.	Sérine.	Méthionine.	Éthylène- diamine.
$\log k'_{f_1}(\text{R}^-) - \log k'_{f_1} k'_{f_2}(\text{NH}_3) \dots \dots$	0,58	0,57	0,69	2,64
$\log k'_{f_2}(\text{R}^-) - \log k'_{f_3} k'_{f_4}(\text{NH}_3) \dots \dots$	1,51	1,74	1,87	3,59
$\log k'_{f_3}(\text{R}^-) - \log k'_{f_5} k'_{f_6}(\text{NH}_3) \dots \dots$	1,86	2,41	2,01	3,80

On peut penser avec Schwarzenbach que l'effet de chélation est dû principalement à une variation d'entropie car le deuxième groupement d'un agent bidentate a plus de chance de se lier à l'ion métallique qu'une deuxième molécule complexante indépendante.

Cependant N. Adamson (5) a fait remarquer que, bien que non explicitée, l'eau prend part à la réaction; l'ion en solution est hydraté et un groupement complexant remplace une molécule d'eau. D'où nécessité de corriger les valeurs de  $\Delta F_0$  et  $\Delta S_0$ . Les nouvelles valeurs  $\Delta F'_0$  et  $\Delta S'_0$  ainsi déterminées montrent que la part revenant à l'entropie dans l'effet de chélation sans s'annuler diminue beaucoup.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(1) S. PELLETIER, J. CURCHOD et M. QUINTIN, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1868.

(2) J. CURCHOD et S. PELLETIER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 361.

(3) *Acta Chem. Acta*, 9, 1955, p. 1407.

(4) *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 2344.

(5) *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1578.

CATALYSE. — *Sur la décomposition du nitrate d'ammonium. Influence des sels de chrome.* Note (\*) de MM. **GEORGES GUIOCHON** et **LÉON JACQUÉ**, présentée par M. Paul Pascal.

La thermogravimétrie montre l'influence considérable des composés du chrome sur la décomposition du nitrate d'ammonium. La réaction obtenue, autoaccélérée, peut conduire à des pertes de poids très rapides et à des élévations de températures importantes. Les produits de l'attaque du chrome et de ses alliages par le nitrate d'ammonium fondu provoquent des phénomènes analogues.

Il semble que, jusqu'à présent, seul A. J. B. Robertson <sup>(1)</sup> ait signalé que les sels de chrome pouvaient provoquer une accélération notable de la décomposition thermique du nitrate d'ammonium. Par contre, non seulement aucune étude approfondie ne paraît avoir été consacrée à ce phénomène, mais encore divers traités et encyclopédies chimiques l'ignorent ou le contredisent.

Nous avons enregistré par thermogravimétrie isotherme <sup>(2)</sup> les pertes de poids d'échantillons de masses initiales comprises entre 100 et 1000 mg.

Les concentrations pondérales (pour cent) de dérivés du chrome étaient, selon les échantillons :

Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	—	0,3	1,6	8
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> K <sub>2</sub> .....	0,1	0,6	3	—
(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cr.....	—	1,0	5	—
Soit en Cr.....	0,033	0,2	1,1	5,5

Après une période de mise en régime qui semble un peu plus longue que pour le nitrate pur, on observe, dans tous les cas :

1° Une brusque et considérable augmentation de la vitesse de perte de poids atteignant des valeurs très supérieures au cas du nitrate pur; selon les conditions de masse initiale, de concentration et de nature du composé du chrome, nous avons observé des vitesses 4 à 150 fois supérieures.

2° Contrairement au cas du nitrate pur ou contenant des ions Cl, Br, ou I, la réaction ne cesse de s'accélérer jusqu'à la disparition presque complète (> 90 %) de l'échantillon. La vitesse de perte de poids dépasse souvent, à la fin du phénomène, la limite de nos moyens d'enregistrement (300 mg/mn).

Cette période comporte un abondant dégagement de vapeurs nitreuses; la fin de la perte de poids, progressivement ralentie, s'accompagne d'un dégagement de NO<sub>3</sub>H.

Le résidu de la décomposition contient, dans tous les cas, et quel que soit le dérivé de Cr utilisé, à la fois l'ion Cr<sup>3+</sup> et l'ion chromate.

*Seuil d'action.* — Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'ont donné lieu à aucune accé-

lération appréciable jusqu'à des températures inférieures de 3 à 4° à celle de la fusion du nitrate pur. On obtient ainsi, vers 165°, des vitesses modérées, à peu près constantes.

Avec le nitrate de chrome, au contraire, on obtient des pertes de poids notables en début d'expérience, les vitesses décroissant au cours du temps. Plus la température est élevée, plus ce phénomène devient important. Vers 160°, la décomposition se poursuit à vitesse à peu près constante.

Il semble que le point de fusion soit abaissé par ces divers sels et que la réaction ne se développe normalement qu'en milieu liquide. Les nombres donnés ci-dessus se rapportent à la concentration de 1,1 % de chrome. Les effets sont atténués pour les concentrations plus faibles.

*Mesure de la vitesse de réaction.* — Nous avons étudié les variations de la vitesse de perte de poids au cours d'une expérience et comparé les résultats obtenus en faisant varier la masse initiale de l'échantillon, la température, la teneur en sel de chrome. On constate, dans la plupart des cas, que la vitesse croît à mesure que, le nitrate d'ammonium étant consommé par la réaction, la concentration en chrome s'accroît. Il est difficile d'interpréter les valeurs numériques obtenues car, malgré les précautions prises, les expériences ne sont pas rigoureusement isothermes.

Le dégagement de chaleur rapide entraîne un échauffement important du creuset par rapport au four, mis en évidence par l'analyse thermique différentielle. L'enregistrement direct de la température de l'échantillon, placé dans les conditions mêmes où il se trouve dans les expériences de thermogravimétrie, nous montre que l'échauffement est lent tant que la vitesse de perte de poids reste mesurable, mais devient considérable au cours de la phase finale très rapide, à laquelle correspond une vitesse non enregistrable.

Nous donnons ci-contre :

*Fig. 1* : trois enregistrements de perte de poids effectués à 200°, avec un mélange à 1,6 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur des masses initiales de 100, 150 et 200 mg;

*Fig. 2* : trois enregistrements effectués à 220°, sur une masse initiale de 200 mg de mélanges contenant 0,1, 0,6 et 3 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ ;

*Fig. 3* : une série d'enregistrements effectués à partir d'une masse initiale de 200 mg d'un mélange à 3 %  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ , placé dans un four porté à des températures échelonnées de 10 en 10° C entre 150 et 220°;

*Fig. 4* : les enregistrements de la perte de poids et de la température d'un échantillon de 200 mg d'un mélange à 5 % de  $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}$ , placé dans un four chauffé à 198° C.

Étant donné l'amplitude de ces phénomènes, même pour des faibles teneurs en chrome, on pouvait se demander si les alliages de chrome n'apportaient pas des risques dans l'appareillage de fabrication du nitrate d'ammonium.

Nous avons examiné d'abord l'action du chrome pur, en limaille d'environ 0,1 mm; elle se manifeste dès qu'on dépasse le point de fusion; à 200°,

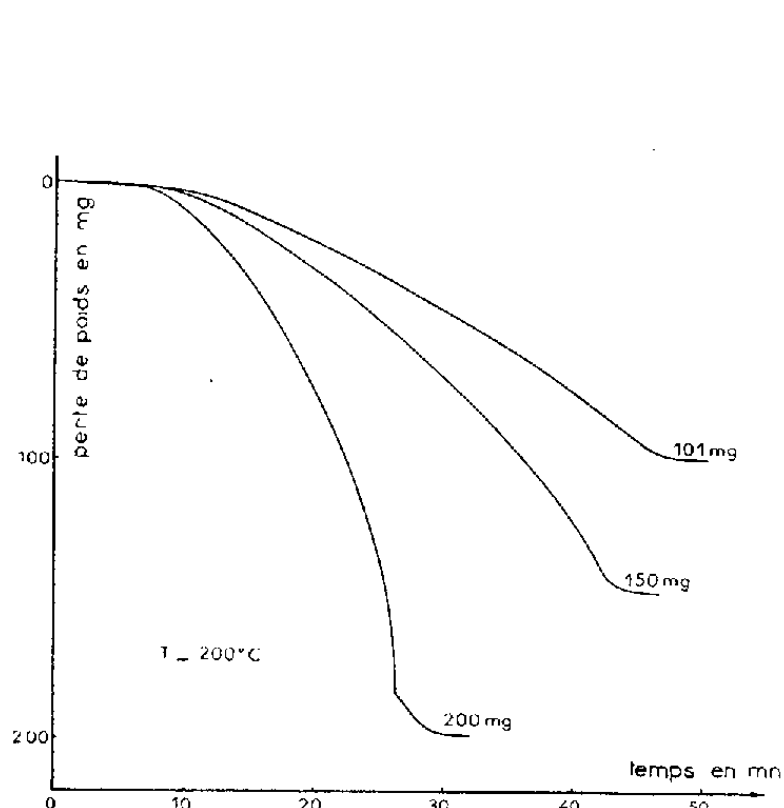


Fig. 1.

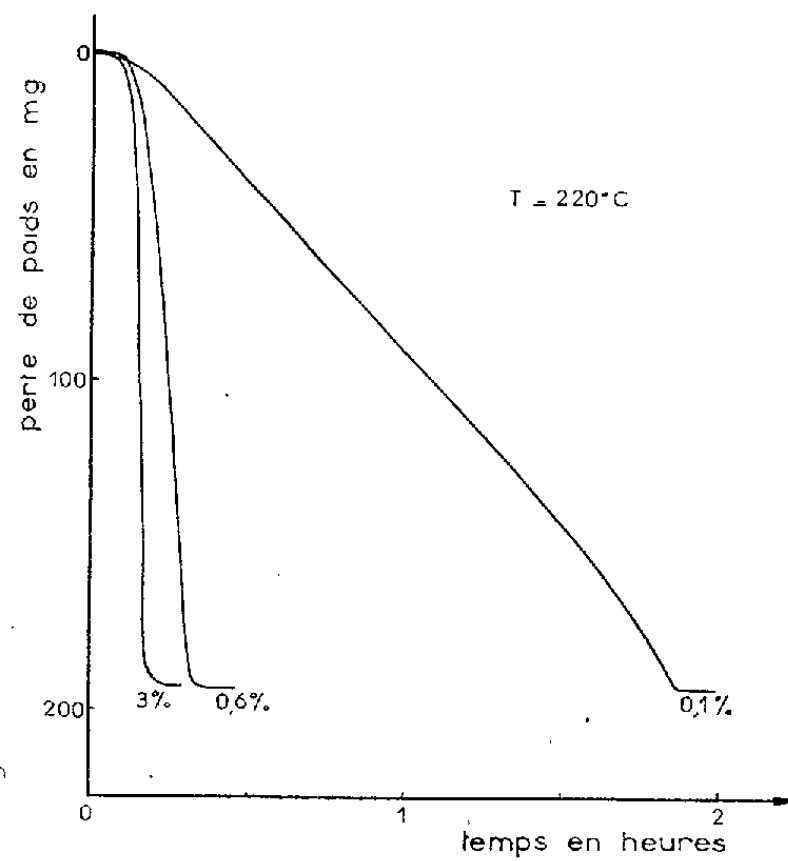


Fig. 2.

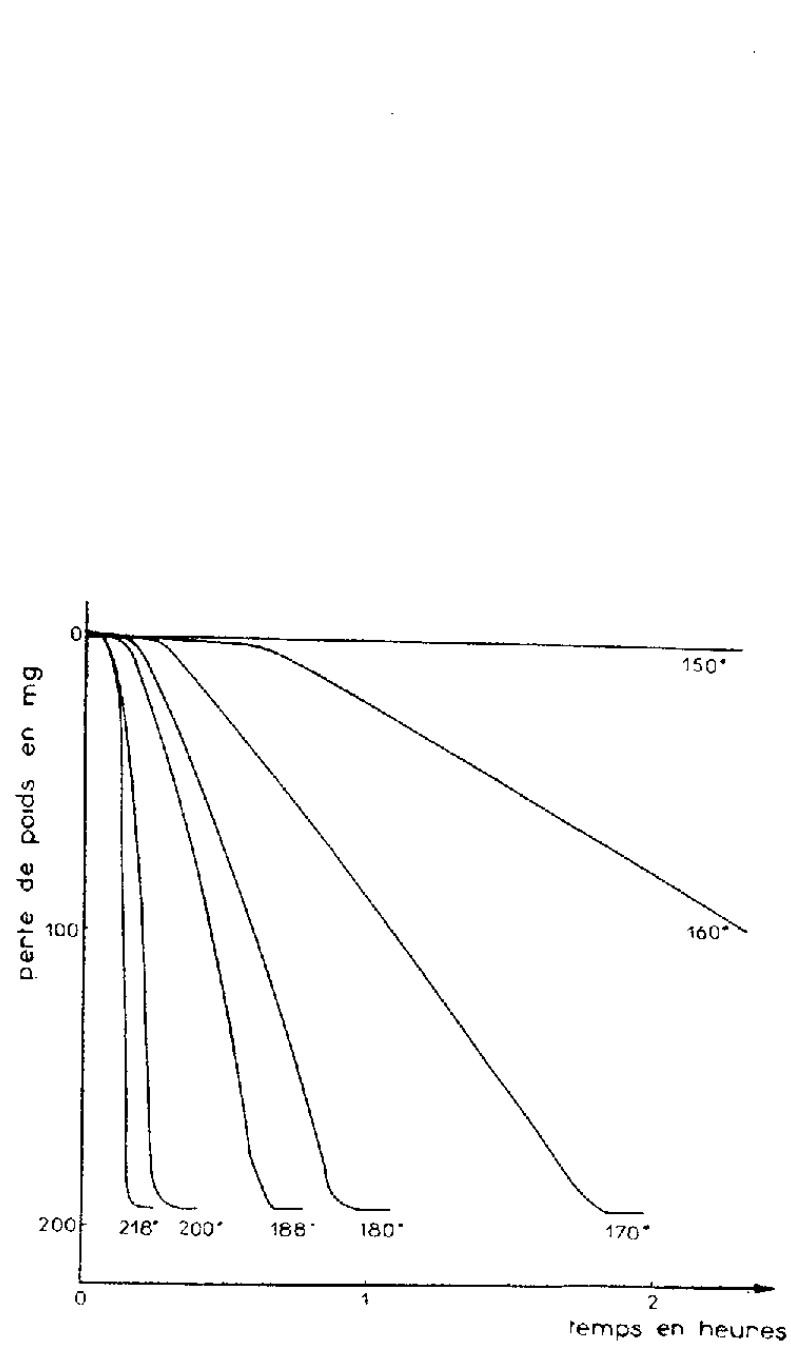


Fig. 3.

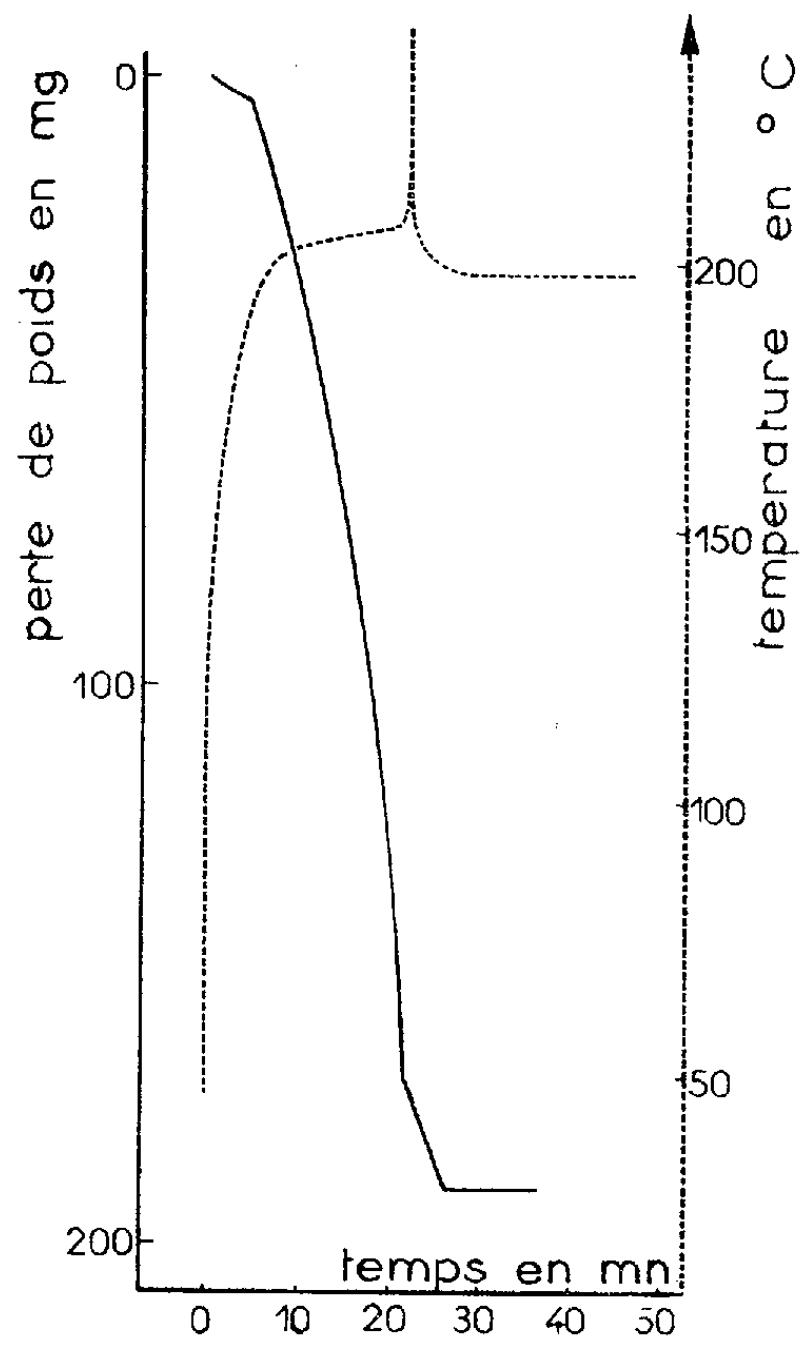


Fig. 4.

pour 200 mg de mélange à 5 % de chrome, les vitesses de décomposition dépassent déjà les vitesses enregistrables.

Mais avec les divers aciers nickel-chrome types 18-8 que nous avons examinés jusqu'ici, cette action paraît très atténuée, tant avec la limaille qu'avec des échantillons plus massifs; en effet, la corrosion observée demeure faible. En processus continu, elle ne paraît pas susceptible d'introduire, dans le nitrate, des doses de Cr dont l'activité puisse présenter des risques.

L'attention devra cependant se porter sur les cas où un contact prolongé à chaud d'une même masse de nitrate avec des alliages de Cr pourrait augmenter notablement cette teneur.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *J. Soc. Chem. Ind.*, 67, 1948, p. 221.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 771.

#### ÉTUDE DES SUSPENSIONS. — *Granulométrie optique de suspensions.*

Note de MM. **ANDRÉ DOGNON** et **PIERRE SUQUET**, présentée par M. Jacques Duclaux.

On montre que la comparaison des flux monochromatiques respectivement diffusés par une suspension de grosses particules absorbantes identiques, isolées, puis agrégées permet de déterminer le nombre d'agrégats par unité de volume et le nombre moyen de particules par agrégats.

Nous avons montré (<sup>1</sup>) que si  $\sigma$  désigne l'aire totale particulaire par unité de volume d'une suspension isodispersée et  $\sigma'$  l'aire des agrégats par unité de volume après accolement des particules :

$$\frac{\sigma'}{\sigma} = \frac{\Phi_r'}{\Phi_r} \left[ \frac{\Phi_0 - \Phi_r}{\Phi_0 - \Phi_r'} \right]^2,$$

où

$\Phi_r'$ , flux rétrodiffusé après agrégation;

$\Phi_r$ , flux rétrodiffusé par les particules isolées;

$\Phi_0$ , flux incident.

Si les particules ont une forme géométrique définie et si les modalités d'accolement sont connues on peut en déduire quelques éléments statistiques de la granulométrie des agrégats.

Dans le cas, par exemple, des particules cylindriques de rayon  $\rho$  et de hauteur  $h$ , l'aire  $\sigma_i$  d'une particule est

$$\sigma_i = 2\pi(\rho^2 + \rho h).$$

D'où

$$\sigma = 2\pi N(\rho^2 + \rho h),$$

$N$  désignant le nombre de particules par unité de volume.

Soit  $p_n$  la probabilité pour qu'un agrégat choisi au hasard comprenne  $n$  particules,  $p_n$  est par définition le rapport du nombre  $q_n$  d'agrégats comprenant  $n$  particules, au nombre total  $m$  des agrégats :

$$p_n = \frac{q_n}{m}.$$

L'aire  $\sigma_{q_n}$  d'un tel agrégat est

$$\sigma_{q_n} = 2\pi(\rho^2 + \rho n h).$$

C'est-à-dire que l'aire totale  $\sigma_n$  des  $q_n$  agrégats est

$$\sigma_n = 2\pi q_n(\rho^2 + n \rho h).$$

D'où

$$\sigma' = 2\pi \left( \sum_n q_n \rho^2 + \sum_n n q_n \rho h \right).$$

Mais

$$\sum_n q_n = m \quad \text{et} \quad \sum_n n q_n = N,$$

Soit

$$\sigma' = 2\pi N \left( \frac{m}{N} \rho^2 + \rho h \right) \quad \text{et} \quad \frac{\sigma - \sigma'}{\sigma} = \frac{\rho}{\rho + h} \left( 1 - \frac{m}{N} \right).$$

On en déduit le nombre d'agrégats

$$m = N \left\{ 1 - \frac{\rho + h}{\rho} \left[ 1 - \frac{\Phi'_r}{\Phi_r} \left( \frac{\Phi_0 - \Phi_r}{\Phi_0 - \Phi'_r} \right)^2 \right] \right\}$$

et par là même la moyenne  $N/m$  de la répartition.

Nous avons expérimenté sur des suspensions de globules rouges et les échantillons de sang correspondant. La forme des globules rouges est en effet assez voisine des normes géométriques précédentes et il est bien connu qu'isolés en suspension, ils sont au contraire empilés en « rouleaux de pièces de monnaie » dans le sang. Les résultats obtenus pour un échantillon pris comme exemple sont les suivants :

$\lambda$ .	$\Phi_0$ .	$\Phi_r$ .	$\Phi'_r$ .	$\frac{\sigma'}{\sigma}$ .
6 200.....	1 022	370	200	0,339
6 400.....	780	335	193	0,330
6 600.....	190	86	49,6	0,315

les flux sont exprimés en déviations galvanométriques. Il s'agit dans tous les cas de globules ne contenant que de l'oxyhémoglobine. On peut constater qu'alors que le coefficient d'absorption varie dans le rapport de 1 à 5 dans l'intervalle de longueur d'onde  $6\,200 \leq \lambda \leq 6\,400 \text{ \AA}$   $\sigma'/\sigma$  reste constant à 1,5 % près,

$$\frac{\sigma - \sigma'}{\sigma} = 0,670, \quad m = 0,06N.$$

Soit pour  $N = 5 \cdot 10^7$  :

$$m = 3 \cdot 10^6.$$

On en déduit la valeur moyenne du nombre de globules par agrégat

$$\frac{N}{m} = 16.$$

Ce procédé d'évaluation a l'avantage de n'apporter aucune perturbation et de conserver la suspension en masse, contrairement, par exemple, à l'observation microscopique qui exige des couches minces.

(<sup>1</sup>) *Soc. Chim. Phys.*, 26 juin 1957.

ANALYSE CHIMIQUE. — *Appareil pour chromatographie permettant la concentration des constituants*. Note de MM. **ROGER AUDRAN** et **GEORGES REUTENAUER**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Lors d'une chromatographie sur papier, l'extraction quantitative est souvent rendue laborieuse du fait que les produits séparés sont étalés sur une grande surface. La présente Note décrit un appareillage qui permet la séparation chromatographique accélérée et la concentration des produits obtenus sur une aire très réduite. Des traces de substances peuvent ainsi être isolées avec un bon rendement.

Le principe de la méthode consiste à faire monter la solution sur un cône tout en évaporant le solvant pendant son ascension vers le sommet. Il en résulte une élévation rapide de chaque constituant jusqu'à un certain niveau où sa vitesse d'ascension se ralentit fortement ou même s'annule, selon ses propriétés chromatographiques et sa solubilité.

L'appareil comporte une rigole annulaire (*r*) contenant la solution à étudier. Au fond de cette rigole repose le cône de papier (C). Celui-ci est formé à partir d'un secteur circulaire découpé dans une feuille de papier pour chromatographie et maintenu par quelques petites attaches en fil.

Une résistance électrique de petite dimension (R) sert de source de chaleur réglable et mobile le long de l'axe du cône à l'intérieur d'un tube de verre fermé à son sommet; le miroir M et le déplacement de la source définissent la hauteur de la zone chauffée par rayonnement. Le dispositif est fermé par un entonnoir (E) en verre épais relié par un robinet à une prise de vide.

La paroi du sillon contenant la solution est refroidie par une circulation d'eau dans le canal (C'). La même petite quantité de solvant utilisée est ainsi constamment recyclée et développe le chromatogramme. Éventuellement, un faible chauffage est disposé sous le miroir, pour éviter les condensations de liquide sur celui-ci.

Comme pour une chromatographie ordinaire, le mode opératoire, le solvant et les conditions de température sont très variables. Dans certains cas, il est intéressant de sélectionner le solvant pour que l'un des produits s'élève rapidement, les autres demeurant à la base du cône ou dans le liquide. Une modification convenable du solvant permet ensuite de faire monter séparément les composés. En abaissant la zone de chauffage, l'évaporation augmente et chaque constituant se fixe à un niveau défini.

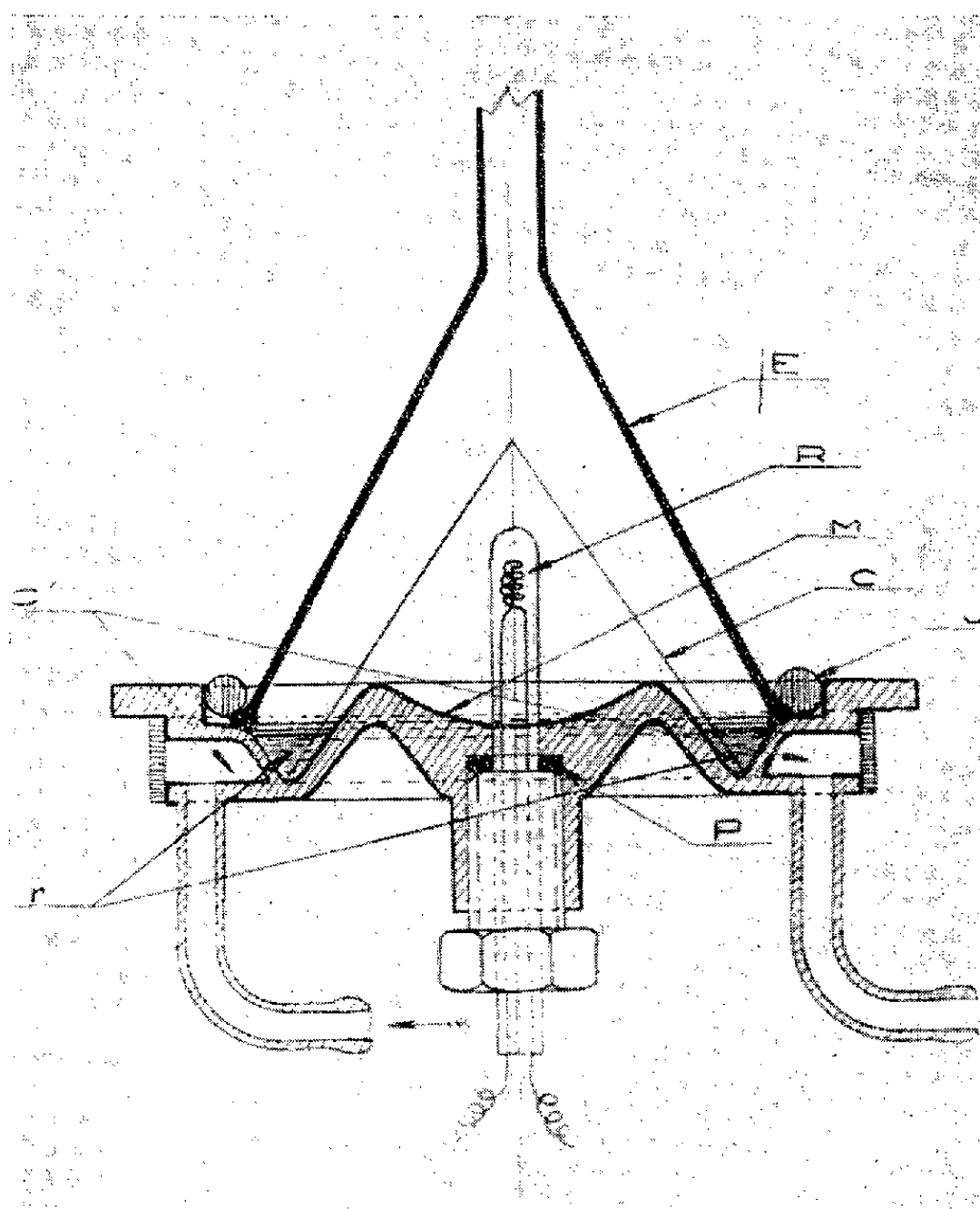


Fig. 1.

Un autre mode opératoire consiste à réunir la totalité des produits de la solution en un seul anneau vers la base du cône; en changeant alors de solvant et en réduisant la zone chauffée, le chromatogramme se développe et chaque composé monte en fonction du coefficient  $R_f$  qui lui est propre; l'opération est arrêtée lorsque le constituant le plus rapide est rassemblé vers la pointe du cône.

Ce procédé est particulièrement intéressant lorsqu'on dispose d'une solution dans un solvant se prêtant mal à une séparation chromatographique. La chromatographie achevée, chaque composé situé sur une aire



peu étendue peut être séparé en découpant le papier et dissous en une solution très concentrée.

Dans les conditions décrites ici, les séparations se font sans perte ou **risque** de décomposition dans les seules vapeurs du solvant car le chauffage du cône est toujours faible.

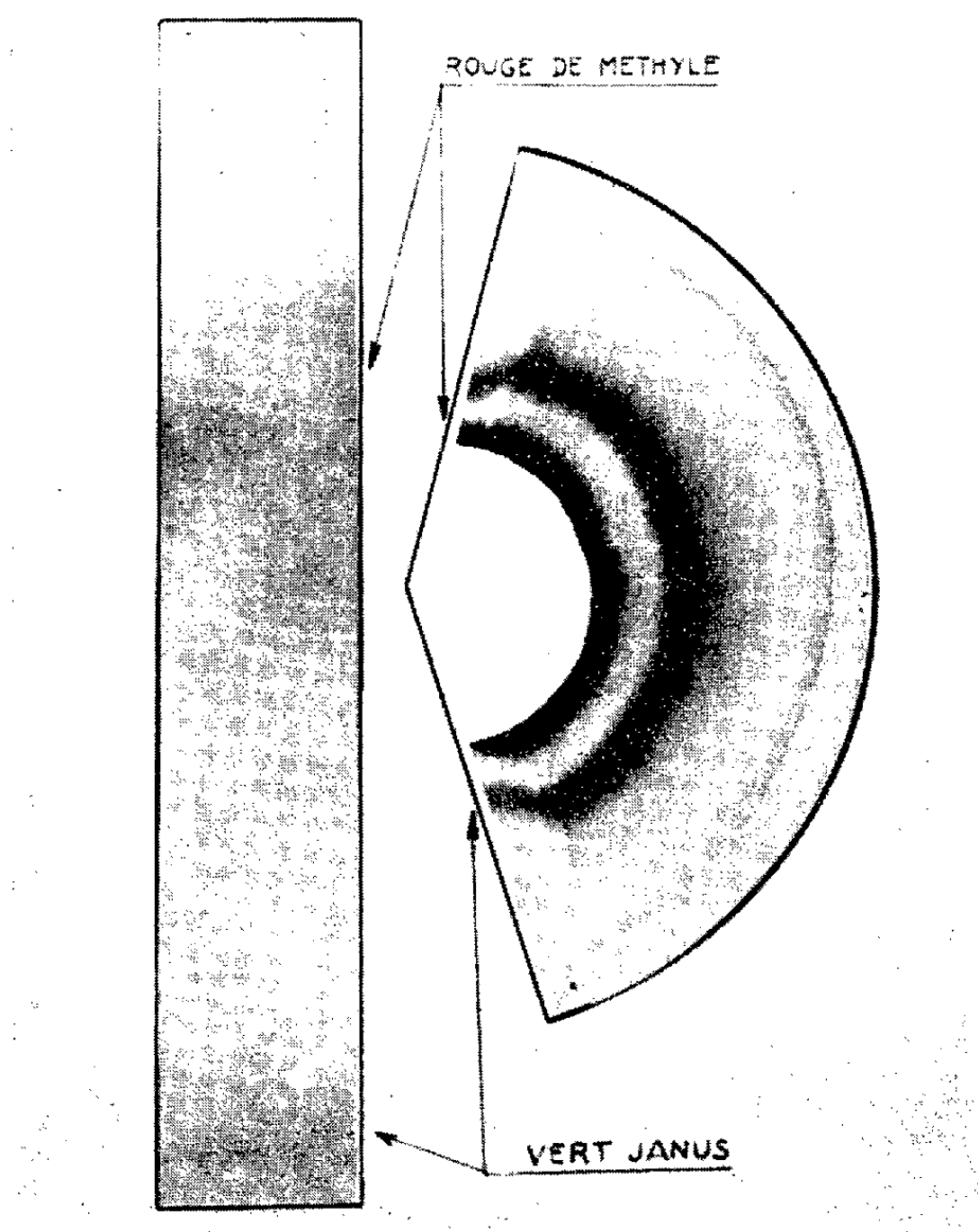


Fig. 2.

A titre d'exemple, la figure 2 permet de comparer les résultats obtenus avec 20 cm<sup>3</sup> d'un mélange alcoolique de rouge de méthyle et de vert Janus. En chromatographie classique, 0,05 mg de rouge de méthyle occupent une surface de 14 cm de hauteur sur 4 cm de largeur, tandis que 0,02 mg de vert Janus sont reportés sur une hauteur de 3 cm. Sur un cône de 9 cm de hauteur, 0,25 mg de rouge de méthyle se retrouvent sur une zone de 0,35 cm de haut et 6 cm de long, tandis que 0,25 mg du colorant vert occupent une zone d'une hauteur de 0,7 cm située 1 cm au-dessous du colorant rouge, les deux colorants étant ainsi nettement séparés.

On peut également effectuer une électrochromatographie avec concen-

tration des produits séparés : une tension électrique est appliquée au moyen de jonctions liquides convenables entre la pointe et la base du cône.

Cet appareil peut être aussi utilisé avec profit pour recristalliser de faibles quantités d'un produit solide pur quelconque; en chauffant vers la pointe du cône et poursuivant l'ascension de la substance au maximum, il est possible d'extraire le composé solide sous forme de cristaux se détachant aisément. Un cône en verre dépoli peut être employé dans ce cas avec avantage.

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau borure de nickel  $\text{Ni}_3\text{B}$  de même structure que la cémentite.* Note (\*) de MM. **ROBERT FRUCHART** et **ANDRÉ MICHEL**, présentée par M. Georges Chaudron.

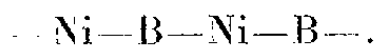
Deux borures de nickel  $\text{NiB}$  <sup>(1)</sup> et  $\text{Ni}_2\text{B}$  <sup>(2)</sup> ont été étudiés : ces borures prennent place dans les groupes de borures de métaux de transition, groupes qui ont été décrits par R. Kiessling <sup>(3)</sup>.

En étudiant d'une manière systématique les différentes phases que peuvent former le nickel et le bore, nous avons mis en évidence l'existence d'un nouveau borure,  $\text{Ni}_3\text{B}$ , de même structure que la cémentite. Cette phase a été obtenue par diffusion de bore pulvérulent à 99,5 % de pureté dans le nickel réduit : cette diffusion est réalisée à 900° dans des ampoules de silice vides d'air. L'analyse par rayons X conduit à attribuer à cette phase la structure de la cémentite, c'est-à-dire un arrangement orthorhombique dans le groupe spatial  $V_h^{16}$  avec les paramètres suivants :

$$a = 4,392 \text{ \AA} (*), \quad b = 5,223 \text{ \AA}, \quad c = 6,615 \text{ \AA}.$$

(\*) Angströms vrais.

Dans cette structure chaque atome de nickel a deux voisins B à une distance de 2,02 Å et l'on distingue des chaînes :



Les distances Ni — Ni varient entre 2,44 et 2,74 Å.

$\text{Ni}_3\text{B}$  est un composé stable qui peut être fondu : il est paramagnétique.

Il faut signaler également le fait que ce borure  $\text{Ni}_3\text{B}$  qui est isotype de la cémentite se rattache aux carboborures de fer obtenus par substitution du bore au carbone dans la cémentite. Nous avons montré <sup>(4)</sup> que la substitution du bore au carbone était importante, le taux de substitution maximum étant de l'ordre de 80 %. Le carboborure de fer limite très voisin de la phase hypothétique  $\text{Fe}_3\text{B}$  est beaucoup plus stable que la cémentite, cette stabilité accrue étant évidemment le fait du bore. Les dimensions

de la maille de ce carborure avoisinent celles de  $\text{Ni}_3\text{B}$  et de la cémentite, comme le montre le tableau :

	<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>c.</i>
Carborure.....	4,463 Å	5,364 Å	6,665 Å
$\text{Fe}_3\text{C}$ .....	4,526	5,087	6,744
$\text{Ni}_3\text{B}$ .....	4,392	5,223	6,615

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(<sup>1</sup>) P. BLUM, *J. Phys. Rad.*, **13**, 1952, p. 430-431.

(<sup>2</sup>) T. BJURSTRÖM, *Arkiv Kemi Mineral Geol.*, II A n° 3, 1933, p. 12.

(<sup>3</sup>) *J. Electrochem. Soc.*, **98**, n° 4, avril 1951, p. 166-170.

(<sup>4</sup>) R. FRUCHART et A. MICHEL, *Congrès de la Réactivité dans l'état solide*, Madrid, 1955.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction duplicative de la méthylvinylcétone à différents potentiels*. Note (\*) de M. JOSEPH WIEMANN, M<sup>lles</sup> MARIE-RENÉE MONOT et JOSETTE GARDAN, présentée par M. Marcel Delépine.

A un bas potentiel, par exemple, avec le zinc et l'acide acétique, la méthylvinylcétone donne, comme les aldéhydes  $\alpha$  éthyléniques le glycol; correspondant, soit ici le  $\alpha$ - $\alpha'$ -divinyl,  $\alpha$ - $\alpha'$ -diméthyl éthylène-glycol; mais à un potentiel plus élevé, par exemple avec le magnésium et l'acide acétique ou par réduction électrolytique avec cathode de mercure, il se forme surtout l'octadione-2.7.

La réduction à des potentiels variés des aldéhydes  $\alpha$ -éthyléniques a permis à l'un de nous, en collaboration, d'obtenir, soit des glycols  $\alpha$ . $\alpha'$ -éthyléniques à bas potentiel, soit des composés hydroxytétrahydrofuranniques à des potentiels plus élevés (<sup>1</sup>). L'oxyde de mésityle étudié à ce même point de vue n'a pas donné cette sélectivité; à côté des produits duplicatifs analogues, il se forme des cétoles cyclopentaniques (<sup>2</sup>).

La méthylvinylcétone beaucoup moins encombrée donne, au contraire, une sélectivité suivant le potentiel de réduction employé. Le zinc et l'acide acétique vers 0° donnent à partir de 80 g de méthylvinylcétone, 45 g du mélange des  $\alpha$ . $\alpha'$ -divinyl,  $\alpha$ . $\alpha'$ -diméthylglycols diastéréoisomères  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$  (C % 67,45; H % 10,3 pour 67,57 et 9,93);  $n_D^{20} = 1,476$ ;  $D_4^{20} = 0,985$ , d'où R. M. = 40,80 pour 41,28 calc.; par une distillation plus soignée, l'un des glycols, le symétrique sans aucun doute, a pu être obtenu cristallisé; il fond à 23-24°. Dans les fractions de queue, on a pu caractériser l'octadione-2.7.

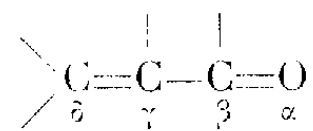
64 g de méthylvinylcétone réduits par le magnésium et l'acide acétique donnent au moins 48 g de produit réduit; on en tire par distillation simple et cristallisation au moins 16,5 g de cristaux F 41,5-42°, on donne 43° (<sup>3</sup>),

qui sont de l'octadione-2.7 pur ( $C_8H_{14}O_2$ ) (C % 67,60; H % 9,63 pour 67,57 et 9,93) le point de fusion de la dioxime est 147-148°, de la bisemicarbazone 208°, on donne F 158 et 224° respectivement (\*), (°); par distillation, on retire de l'ordre de 3 g de produit passant de 82-88° sous 15 mm, qui d'après l'indice et le spectre I. R sont un mélange contenant de l'ordre 20 % d'octadione-2.7, le reste étant du  $\alpha.\alpha'$ -divinyl- $\alpha.\alpha'$ -diméthylglycol. Au-dessus de 88° passent des fractions cristallisant en grande partie et formées surtout d'octadione-2.7.

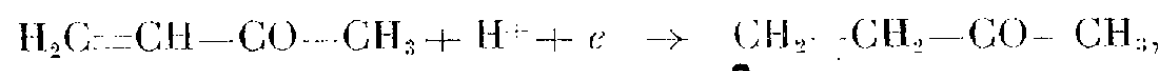
La méthylvinylcétone traitée par un amalgame de sodium, selon des procédés connus, donne des produits réduits, dont de l'ordre de 20 % sont constitués par du divinyl-diméthylglycol symétrique et 60 % par de l'octadione-2.7.

Le même composé réduit par électrolyse avec une cathode de mercure vers 5° donne après fractionnement pour les parties réduites de l'ordre 10 % de  $\alpha.\alpha'$ -divinyl- $\alpha.\alpha'$ -diméthylglycol et de l'ordre de 75% d'octadione-2.7.

On peut donc conclure que pour la méthyl-vinyl-cétone, le système conjugué :



permet par suite de la facilité d'accès du pôle V, la réduction de celui-ci seul à un potentiel élevé selon le schéma :



le doublement du radical ainsi formé se fait ici facilement par suite de la disposition régulière de ces molécules polaires à la surface du métal ou de la cathode. L'étude d'autres vinyl-cétones et la réduction de mélange pour élucider complètement le mécanisme est en cours.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(1) J. WIEMANN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (5), 6, 1939, p. 1125; C. GLAGET et J. WIEMANN, *Comptes rendus*, 208, 1929, p. 1233; C. GLAGET, *Ann. Chim.*, (12), 2, 1947, p. 308; J. WIEMANN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, p. 20 C; J. WIEMANN et M. PAGET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 285.

(2) M. KOLOBIRLSKI et J. WIEMANN, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1039; J. WIEMANN et R. NAHUM, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2091; M. KOLOBIRLSKI, *Ann. Chim.*, (12), 10, 1955, p. 271.

(3) E. E. BLAISE et A. KOEHLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (4), 3, 1909, p. 684.

(4) M. G. CHAVANNE, M<sup>lle</sup> KATZENSTEIN et M<sup>me</sup> PAHLAVOUNI, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 41, 1932, p. 215.

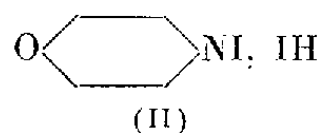
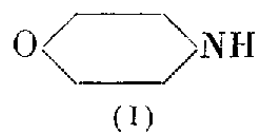
(5) R. DUPONT, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 46, 1937, p. 26.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'iode en présence de morpholine sur quelques composés aromatiques*. Note (\*) de M. **PIERRE CHABRIER**, M<sup>me</sup> **JACQUELINE SEYDEN-PENNE** et M<sup>lle</sup> **ANNE-MARIE FOUACE**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs étudient l'action du réactif d'ioduration « iode-morpholine » sur 23 composés aromatiques. L'ioduration s'effectue le plus souvent avec de bons rendements, conséquence vraisemblable de l'absence de réactions d'oxydation.

Nous avons signalé <sup>(1)</sup> deux modes d'action de l'iode sur les composés organiques en milieu anhydre et en présence d'amines : ioduration-deshydrogénation, les deux réactions pouvant être concurrentes.

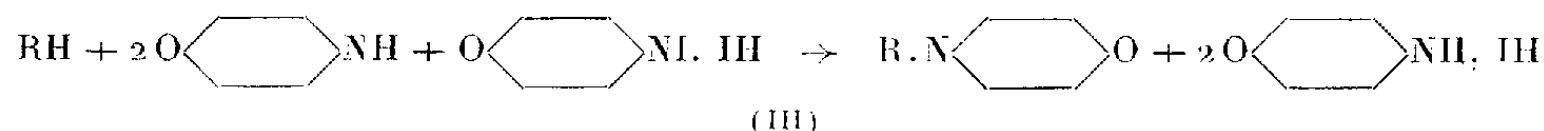
Poursuivant cette étude, nous avons reconnu l'intérêt particulier de la morpholine (I). En effet, dans la plupart des cas, l'action de l'iode n'est pas directe, elle s'exerce par l'intermédiaire d'une combinaison équimoléculaire, iode-morpholine, que P. Southwick et D. Christman <sup>(2)</sup> considèrent comme étant l'iodhydrate de N-iodomorpholine (II). Ce dernier composé se forme rapidement lorsqu'on fait agir l'iode sur la morpholine en milieu alcoolique, benzénique, éthéré, etc.



La stabilité de ce réactif iodé (II) jointe aux rendements élevés de sa formation en font un réactif d'ioduration dont nous cherchons à déterminer les modalités d'action.

Dans cette Note, nous décrivons l'action de cette substance (II) sur quelques dérivés aromatiques.

*Technique.* — On dissout la substance sur laquelle on veut faire réagir la combinaison (II) dans un solvant organique anhydre (méthanol, éthanol, éther, benzène, cyclohexane, etc.). On ajoute à cette solution une quantité de morpholine telle que le rapport moléculaire morpholine/iode = 3 [ce rapport caractérise le type de réaction (III) conduisant à la consommation la plus élevée possible en morpholine, relativement à l'iode engagé].



La quantité d'iode à utiliser ayant été préalablement déterminée par un titrage sur de petites prises d'essai, on verse peu à peu dans la solution ainsi obtenue, une solution d'iode dans le même solvant. On abandonne 48 h à froid et sépare les produits de la réaction, selon les techniques usuelles.

Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus :

Composés engagés.	Nombre de molécules d'iode engagées.	Composés obtenus.	Rdt (%).
Hydroxybenzène . . . . .	3	Triiodo-2.4.6 hydroxy-1 benzène <sup>(3)</sup>	90
Méthyl-2 hydroxy-1 benzène . . . . .	2	Diiodo-4.6 méthyl-2 hydroxy-1 benzène <sup>(3)</sup>	90
Méthyl-4 hydroxy-1 benzène . . . . .	2	Diiodo-2.6 méthyl-4 hydroxy-1 benzène <sup>(3)</sup>	90
Dihydroxy-1.2 benzène . . . . .	<i>n</i>	Résines	—
Dihydroxy-1.3 benzène . . . . .	3	Triiodo-2.4.6 dihydroxy-1.3 benzène <sup>(1)</sup>	90
Dihydroxy-1.4 benzène . . . . .	3	di (N-morpholino)-2.5 paraquinone <sup>(*)</sup>	90
Méthoxy-2 hydroxy-1 benzène . . . . .	2	Diiodo-4.6 méthoxy-2 hydroxy-1 benzène <sup>(3)</sup>	90
Méthoxy-3 hydroxy-1 benzène . . . . .	3	Triiodo-2.4.6 méthoxy-3 hydroxy-1 benzène <sup>(5)</sup>	90
Méthoxy-4 hydroxy-1 benzène . . . . .	<i>n</i>	Résines	—
Acide hydroxy-3 benzoïque . . . . .	1	Acide iodo-6 hydroxy-3 benzoïque <sup>(3)</sup>	90
Acide hydroxy-4 benzoïque . . . . .	2	Acide diiodo-3.5 hydroxy-4 benzoïque <sup>(8)</sup>	90
Amino-3 hydroxy-1 benzène . . . . .	3	Triiodo-2.4.6 amino-3 hydroxy-1 benzène <sup>(**)</sup>	90
Amino-4 hydroxy-1 benzène . . . . .	<i>n</i>	Résines	—
Amino-4 méthoxy-1 benzène . . . . .	<i>n</i>	Résines	—
Acide amino-2 benzoïque . . . . .	1	Acide iodo-5 amino-2 benzoïque <sup>(7)</sup>	50

Composés nouveaux : (\*) F > 250°; (\*\*) F 123°.

Tous les autres composés iodés sont connus et ont été identifiés (pt. F mélangé) (voir références).

Les composés suivants ne réagissent pas avec la combinaison (II) : méthoxybenzène, nitrobenzène, aniline, acétanilide, N-mono- et N-diméthylaniline, benzaldéhyde, acide benzoïque, acide salicylique.

Ces premiers résultats montrent l'intérêt du composé (II) en tant qu'agent d'ioduration tout particulièrement dans le cas des phénols.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

<sup>(1)</sup> P. CHABRIER et coll., *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 556; 236, 1953, p. 929; 237, 1953, p. 1531.

<sup>(2)</sup> *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1886; 75, 1953, p. 629.

<sup>(3)</sup> R. DATTA et N. PROSAD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 39, 1917, p. 441.

<sup>(4)</sup> H. FUKAMAUCHI, *J. Pharm. Soc. Japan* 63, 1943, p. 13.

<sup>(5)</sup> G. H. WOOLLET et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2909.

<sup>(6)</sup> H. WHEELER et L. LIDDLE, *Amer. Chem. J.*, 42, 1909, p. 441.

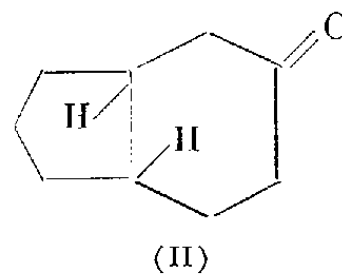
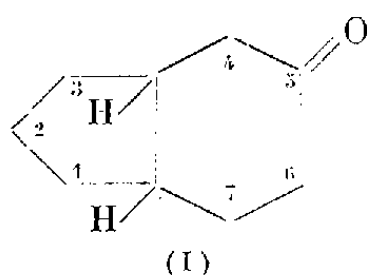
<sup>(7)</sup> A. TCHITCHIBABINE et M. VIALATOUT, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 9, 1942, p. 631.

(Laboratoire de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'obtention de la trans hydrindanone-5.*  
 Note (\*) de MM. **ROBERT GRANGER**, **PIERRE NAU** et M<sup>me</sup> **JOSETTE NAU**,  
 présentée par M. Marcel Delépine.

La cyclisation de l'acide trans cyclopentane éthyloïque propyloïque-1.2 conduit à la trans hydrindanone-5 inconnue. Des corrélations structurales sont établies entre les hydrindanones-5 et les bicyclo-(3.3.0) octanones-3 correspondantes.

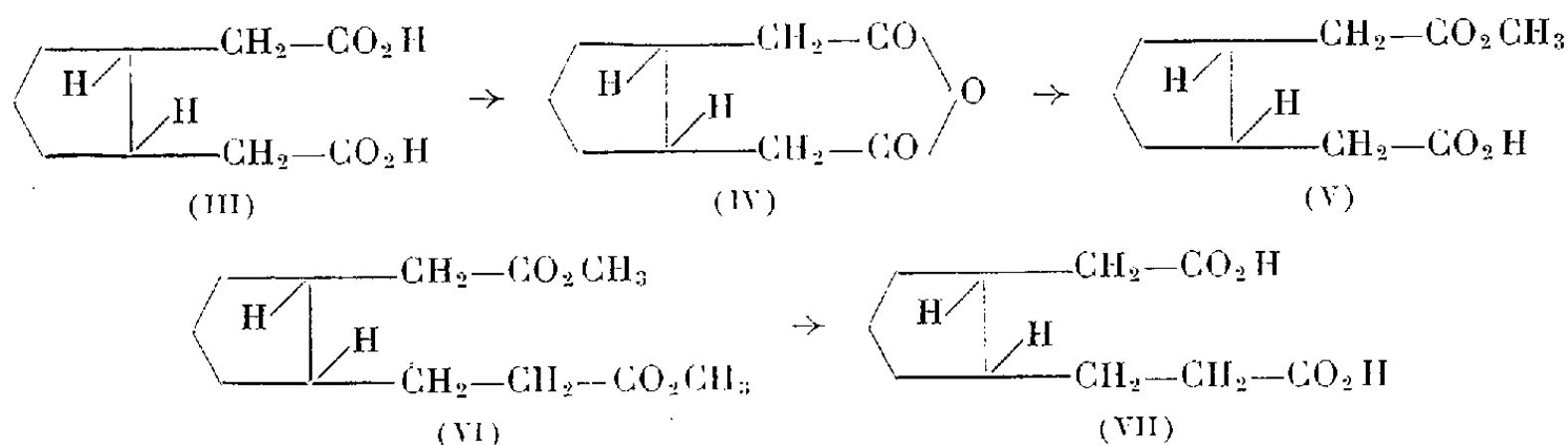
Suivant la disposition des cycles, il existe deux hydrindanes cis et trans et cette isomérisie spatiale se retrouve dans les hydrindanones-5.



Néanmoins, une seule cétone a été décrite jusqu'ici et les auteurs sont d'accord pour lui attribuer la configuration cis (I) <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>. La présente Note a pour objet de faire connaître l'isomère trans (II) et d'apporter des preuves structurales absolues.

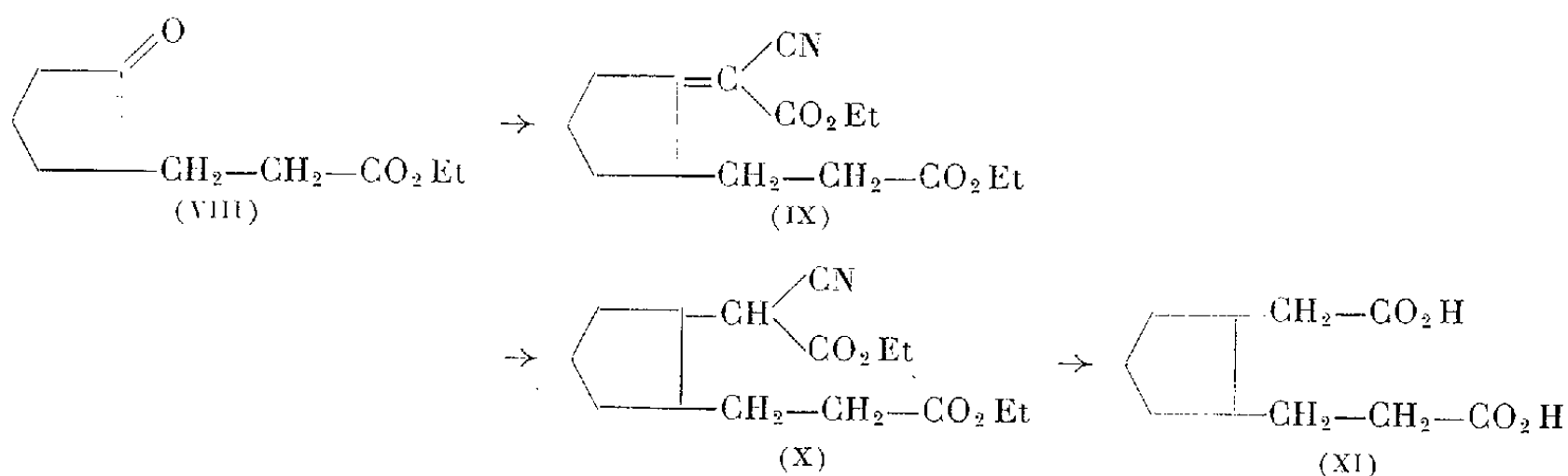
1° La trans hydrindanone-5 a été obtenue par pyrogénéation en présence de baryte de l'acide trans cyclopentane éthyloïque propyloïque-1.2 (VII). Cet acide inconnu a été lui-même préparé à partir de l'acide trans cyclopentane diéthyloïque-1.2 de configuration certaine puisqu'il a été dédoublé en ses énantiomorphes par J. W. Barrett et R. P. Linstead <sup>(3)</sup>.

L'acide trans cyclopentane diéthyloïque (III), chauffé avec un mélange d'anhydride acétique et de chlorure d'acétyle, conduit à son anhydride (IV) (F 37-39°; É, 120-140°) qui, par action du méthoxyde de sodium, donne naissance au monoester méthylique (V) de l'acide trans cyclopentane diéthyloïque-1.2 liquide É<sub>0,4</sub> 140-150°. Ce composé, par réaction de Arndt et Eistert, est transformé en trans cyclopentane éthyloate propyloate de méthyle (VI) : É, 120°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4575; Rdt 64 %, qui est hydrolysé en acide trans cyclopentane éthyloïque propyloïque-1.2 F 83° (VII).



Par chauffage entre 340-360° avec 10 % de baryte, cet acide se cyclise avec un rendement de 62 % en trans hydrindanone-5 : liquide incolore, mobile  $\bar{E}_1$  65-70°; dérivés caractéristiques : dinitro-2.4 phénylhydrazone (DNP) qui se présente sous deux formes F 183° (moins soluble) et F 118°; *p*-nitro-phénylhydrazone (PNP) F 172° (déc.); semicarbazone F 213° (déc.).

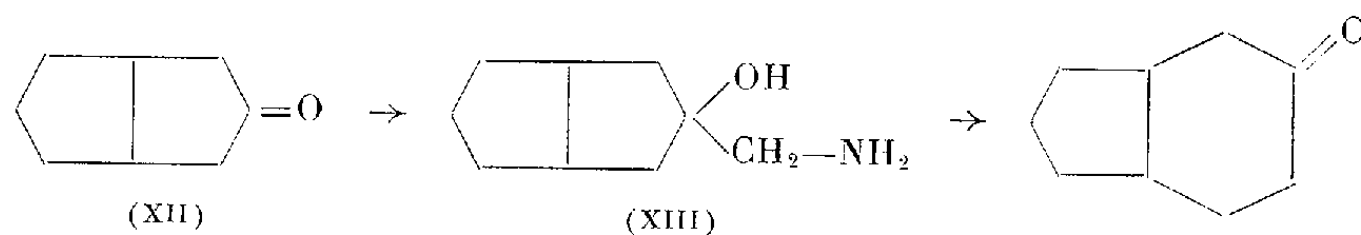
2° Le procédé précédent ne permettant pas d'obtenir de grandes quantités de trans hydrindanone-5, nous avons essayé une voie plus rapide pour atteindre l'acide trans cyclopentane éthyloïque propyloïque à partir de la cyclopentanone propyloate d'éthyle (VIII) <sup>(4)</sup> selon les réactions suivantes :



La cyclopentanone propyloate d'éthyle, condensée avec le cyanacétate d'éthyle selon la méthode de S. Dev <sup>(4)</sup> conduit au cyanoester (IX), déjà préparé par A. H. Cook et R. P. Linstead <sup>(1)</sup>, et, après hydrogénation catalytique au palladium, au dérivé saturé (X). Ce dernier donne, après hydrolyse et décarboxylation, le mélange des acides cyclopentane éthyloïque propyloïque cis et trans. En effet, le chauffage progressif en présence de baryte permet de séparer tout d'abord la cis hydrindanone-5 prenant naissance vers 320-340°, identifiée par sa DNP F 171° et sa PNP F 131°. Vers 340-360°, on isole une seconde fraction constituée en majeure partie par la trans hydrindanone-5, caractérisée par ses DNP F 183° et F 118° et sa PNP F 172°.

Les tentatives de séparation de ces acides par cristallisation fractionnée ont été vaines.

3° Les hydrindanones-5 ont été reliées stériquement aux bicyclo-(3.3.0) octanones-3 correspondantes (XII).



Les extensions de cycle ont été réalisées par désamination nitreuse, selon le procédé de M<sup>lle</sup> B. Tchoubar <sup>(5)</sup>, des aminométhyl-3 bicyclo-(3.3.0)-



octanols-3 (XIII) obtenus par hydrogénation à l'hydrure de lithium et d'aluminium des acétates de cyanhydrines de ces cétones.

L'aminométhyl-3 cis bicyclo-(3.3.0) octanol-3 F 31° est un mélange de deux stéréoisomères (dérivés N-benzoylés F 151° et F 122-124°); traité par l'acide nitreux, il donne 50-60 % de cis hydrindanone-5 (DNP F 171° et PNP F 131°).

L'amino-alcool trans F 52-53°, qui ne peut exister que sous une seule forme racémique (dérivé N-benzoylé F 133°; picrate F 177°), donne dans les mêmes conditions 50-60 % de trans hydrindanone-5 (DNP F 183° et F 118°; PNP F 172°).

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(<sup>1</sup>) A. H. COOK et R. P. LINSTAD, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 946-956.

(<sup>2</sup>) W. HUCKEL et E. GOTH., *Ber.*, 67, 1934, p. 2 104.

(<sup>3</sup>) *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 436-442.

(<sup>4</sup>) *J. Indian Chem. Soc.*, 30, 1953, p. 815-819 (*Chem. Abstr.*, 49, 1955, p. 3 117 b).

(<sup>5</sup>) *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 164.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Montpellier.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisie géométrique du chloro-4 butène-3 oïque et de quelques-uns de ses dérivés.* Note (\*) de M. ROGER VESSIÈRE, présentée par M. Marcel Delépine.

Les chloro-4 butène-3 nitriles cis et trans, obtenus à partir des dichloro-1.3 propènes cis et trans conduisent, par hydrolyse chlorhydrique, aux chloro-4 butène-3 oïques cis et trans; les deux stéréoisomères du chloro-4 butène-3 oate d'éthyle et du chloro-4 butène-3 amide ont été également obtenus. La configuration stéréochimique est prouvée aussi bien par spectrophotométrie infrarouge que par spectrophotométrie Raman.

Dans une Note précédente (<sup>1</sup>) nous avons indiqué les préparations du chloro-4 butène-3 nitrile, du chloro-4 butène-3 oïque et de l'ester éthylique correspondant, sans préciser la configuration stéréochimique des composés obtenus.

Postérieurement à nos travaux, P. Kurtz et H. Schwartz (<sup>2</sup>) puis P. Van der Straeten et A. Bruylants (<sup>3</sup>) ont pu, ces derniers, sans isoler chacune d'elles, obtenir le mélange des deux formes isomères cis et trans du chloro-4 butène-3 nitrile en traitant le mélange des cis et trans 1.3-dichloropropènes par l'acide cyanhydrique en présence de chlorure cuivreux. Reprenant leur méthode, nous avons pu, partant d'un 1.3-dichloropropène, fortement enrichi dans sa forme cis, obtenir le chloro-4 butène-3 nitrile cis que nous avons purifié par rectification, et au départ de 1.3-dichloropropène trans, obtenir le nitrile trans pur.

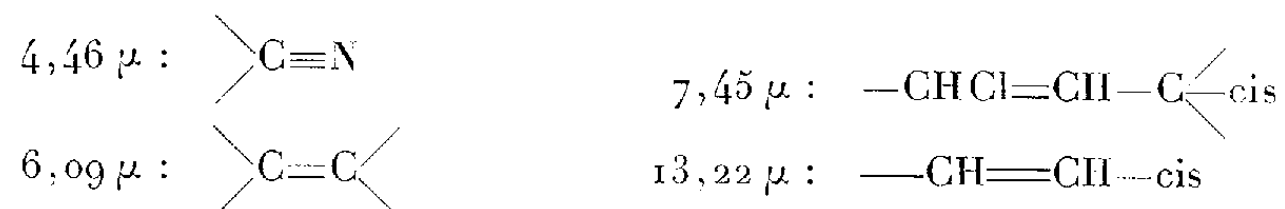
Nous donnons ci-dessous, la description de ces deux produits :

*Chloro-4 butène-3 nitrile cis* : 
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{CH}_2-\text{CN} \end{array} \quad (\text{C}_4\text{H}_4\text{ClN}); \text{ liquide incolore, jaunit assez rapidement avec le temps; } \bar{\epsilon}_{11} 60-61^\circ; d_4^{25} 1,123; n_D^{25} 1,4587; \text{ R. M., mes. } 24,69; \text{ th. } 24,7.$$

Analyse : Calculé %, Cl 34,97; N 13,7; trouvé %, Cl 34,84; N 13,59.

Le spectre Raman présente une raie éthylénique à  $1634 \text{ cm}^{-1}$  et une raie nitrile à  $2257 \text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre infrarouge présente les maximums d'absorption suivants :

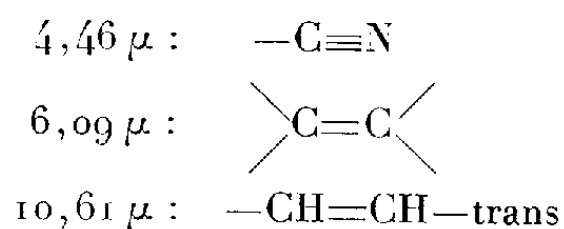


*Chloro-4 butène-3 nitrile trans* : 
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_2-\text{CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array} \quad (\text{C}_4\text{H}_4\text{ClN}); \text{ liquide incolore, jaunit avec le temps; } \bar{\epsilon}_{11} 67-67,5^\circ; d_4^{25} 1,125; n_D^{25} 1,461; \text{ R. M., mes. } 24,76; \text{ th. } 24,70.$$

Analyse :  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NCl}$ , calculé %, Cl 34,97; N 13,7; trouvé %, Cl 35,20; N 13,43.

Le spectre Raman présente une raie éthylénique à  $1642 \text{ cm}^{-1}$  et une raie nitrile à  $2258 \text{ cm}^{-1}$ . La fréquence de la raie éthylénique est notablement plus élevée que dans l'isomère cis ( $\Delta\nu = 8 \text{ cm}^{-1}$ ).

Le spectre infrarouge présente des maximums d'absorption à



l'absence totale de bande vers  $7,5 \mu$  caractéristique de la forme cis confirmant ainsi les observations faites par W. C. Wolfe, H. M. Doukas et J. S. Ard sur l'isomérisation du dichloro-1,3 propène et de quelques-uns de ses dérivés (<sup>4</sup>).

L'hydrolyse chlorhydrique des chloro-4 butène-3 nitriles cis et trans mène respectivement aux chloro-4 butène-3 oïques cis et trans, dont nous donnons ci-dessous, la description. Pour le mode opératoire, voir (<sup>1</sup>) et (<sup>5</sup>).

*Chloro-4 butène-3 oïque cis* : 
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array} \quad (\text{C}_4\text{H}_5\text{ClO}_2); \text{ liquide incolore; } \bar{\epsilon}_{13} 103-104^\circ; d_4^{20} 1,253; n_D^{20} 1,4708; \text{ R. M., mes. } 26,88; \text{ th. } 26,63.$$

Analyse : Cl %, calculé 29,4; trouvé 29,35; P. M. par acidité 120,1; th. 120,5.

Le spectre infrarouge présente les maximums d'absorption, caractéristiques de la forme cis à  $7,64$  et  $13,26 \mu$ .

*Chloro-4 butène-3 oïque trans* : 
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array} \quad (\text{C}_4\text{H}_5\text{ClO}_2); \text{ solide F } 43,2-44^\circ;$$

$\bar{\epsilon}_{11} 108-109^\circ$ ; produit analogue à celui que nous avons décrit en 1951 (<sup>1</sup>).

Le spectre infrarouge présente le maximum d'absorption caractéristique de la forme trans à  $10,73 \mu$ .

Par action de l'acide chlorhydrique sec, en présence d'alcool éthylique, on transforme respectivement les chloronitriles cis et trans en les esters éthyliques cis et trans. Pour le mode opératoire, voir <sup>(1)</sup> et <sup>(5)</sup>. Nous donnons ci-dessous la description de ces produits :

*Chloro-4 butène-3 oate d'éthyle cis* : 
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \quad (\text{C}_6\text{H}_9\text{ClO}_2); \text{ liquide}$$
  
incolore, odeur fruitée;  $\bar{E}_{15}$  61,5-63°;  $d_4^{17}$  1,095;  $n_D^{17}$  1,447; R. M., mes. 36,07; th. 35,96.  
Analyse : Cl %, calculé 23,96; trouvé 23,75; P. M. par acidité 148; th. 148,5.

Le spectre Raman présente une raie éthylénique à 1637 cm<sup>-1</sup> et une raie  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} = \text{O} \end{array}$  à 1737 cm<sup>-1</sup>.

On relève dans le spectre infrarouge des maximums d'absorption à 7,61, 13,22 et 5,75 μ ( $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} = \text{O} \text{ ester} \end{array}$ ).

*Chloro-4 butène-3 oate d'éthyle trans* : 
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \quad (\text{C}_6\text{H}_9\text{ClO}_2); \text{ liquide}$$
  
incolore, odeur fruitée;  $\bar{E}_{11}$  68-68°,5;  $\bar{E}_{15}$  73-74°;  $d_4^{20}$  1,106;  $n_D^{20}$  1,4470; R. M., mes. 35,85; th. 35,96.  
Analyse : Cl %, calculé 23,96; trouvé 23,81; P. M. par acidité 149,6; th. 148,5.

Le spectre Raman présente une raie éthylénique à 1640 cm<sup>-1</sup> et une raie  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} = \text{O} \end{array}$  à 1737 cm<sup>-1</sup>.

On relève dans le spectre infrarouge les bandes d'absorption à 10,76 μ (trans) et 5,76 μ ( $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} = \text{O} \text{ ester} \end{array}$ ).

Le composé est analogue à celui décrit, par nous, en 1951 <sup>(4)</sup>.

L'hydrolyse du chloronitrile cis, conduit à l'amide cis F 70-72°, celle du trans à l'amide trans F 117-118°. Ces amides ont été obtenus et isolés par P. Van der Stræten et A. Bruylants à partir du mélange des nitriles.

Nous avons également obtenu l'amide trans en traitant par l'ammoniaque, le chlorure d'acide trans ( $\bar{E}_{22}$  55-57°;  $d_4^{20}$  1,324;  $n_D^{20}$  1,484) obtenu par action de PCl<sub>3</sub> sur l'acide.

Il est à noter que si nous avons obtenu tous nos composés trans dans un parfait état de pureté, les isomères cis ont été difficilement débarrassés de toute trace de trans. La bande infrarouge 10,6 μ se retrouve très atténuée, dans les spectres des cis.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(1) RAMBAUD et R. VESSIÈRE, *Comptes rendus*, 223, 1951, p. 486.

(2) Brevet allemand n° 878-934, 8 juin 1953.

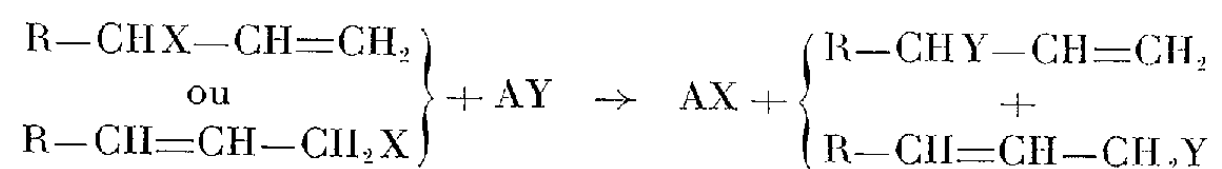
(3) *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 66, 1957, p. 345.

(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 627.

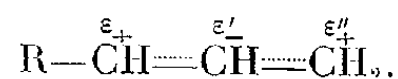
(5) R. VESSIÈRE, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 593.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition allylique dans la série des hexadiènes disubstitués*. Note (\*) de M. **PIERRE MARTINET**, présentée par M. Marcel Delépine.

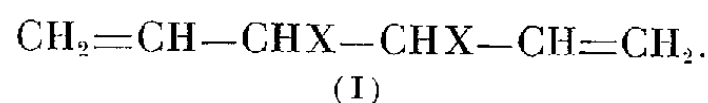
Il est généralement admis que toute réaction de double échange partiellement anormale



s'effectue, pour des substitutions nucléophiles et des processus « pseudo-monomoléculaires », par l'intermédiaire de l'ion carbénium mésomère (1) :



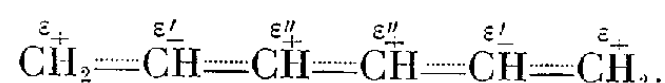
On peut étendre cette thèse au cas des hexadiènes disubstitués, tels que



Il semble douteux que les réactions de double échange, avec ces substances, soient du type ditropique; la mise en jeu simultanée des deux groupements fonctionnels imposerait la naissance d'ions carbéniums hexapolaires en résonance, tels que

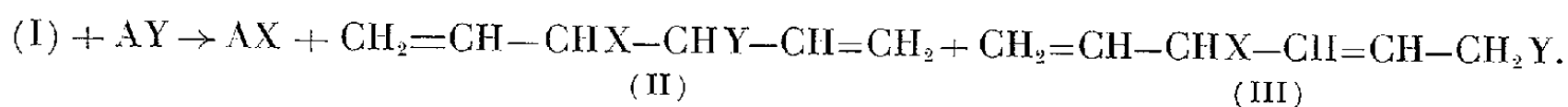


ou, vraisemblablement, en raison de la symétrie de la molécule

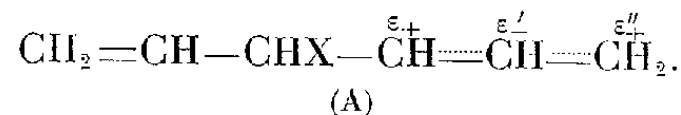


Il semble plus logique d'admettre une succession de deux réactions monotropiques, les groupements fonctionnels entrant en réaction l'un après l'autre :

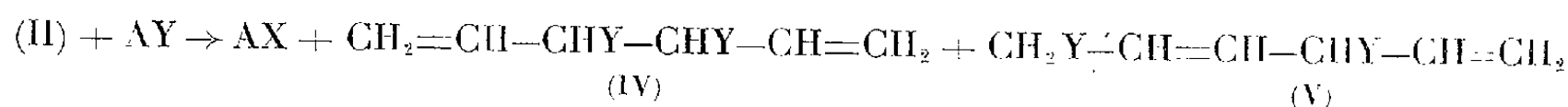
1°



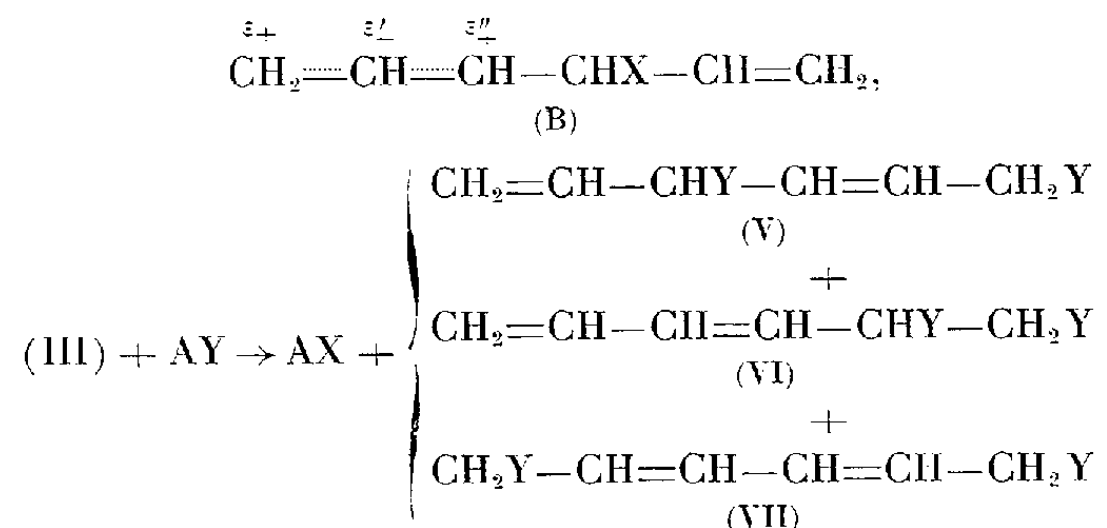
Cette réaction s'effectuant dans le cas de réactions pseudo-monomoléculaires nucléophiles, par l'intermédiaire de l'ion mésomère tripolaire :



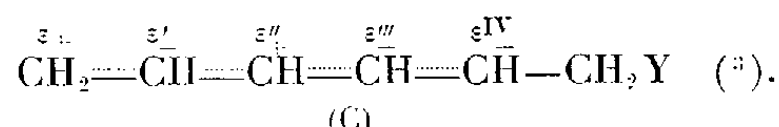
2° Chacun des composés (II) et (III), indépendamment l'un de l'autre, entrant à son tour en réaction :



ce, par l'intermédiaire d'un ion tripolaire mésomère (B) analogue à (A) <sup>(2)</sup>.



ce, par l'intermédiaire d'un ion pentapolaire mésomère (C)



Ainsi généralisé, le phénomène de transposition allylique permet de prévoir, à partir d'un composé de type (I) la formation des quatres isomères de position de type (IV), (V), (VI) et (VII). Chacun d'eux pouvant exister sous plusieurs formes stériques :

(IV) : 1 racémique-1 inactif, (VI) : 1 cis, 1 trans,  
 (V) : 1 cis, 1 trans, (VII) : 1 cis-cis, 1 cis-trans, 1 trans-trans,

C'est donc à un mélange de neuf substances, compte non tenu des isomères optiques actifs éventuels, qu'on pourrait craindre d'aboutir.

Les résultats expérimentaux sont heureusement plus limitatifs. L'action de PBr<sub>3</sub> sur le divinylglycol [type (I), X=OH, Y=Br], a été étudié par Prévost<sup>(5)</sup>, puis par Farmer<sup>(6)</sup> et ses élèves; elle a montré la formation prépondérante de dibromo-1.6 hexadiène-2.4 (VII) trans-trans à côté de petites quantités d'un isomère auquel Farmer a attribué la structure d'un dibromo-3.4 hexadiène-1.5 (IV).

Personnellement, nous avons cherché à savoir si la substitution d'un atome de chlore (Y=Cl) à chacun des groupements hydroxyles (X=OH) du divinylglycol mènerait à des observations analogues. Par emploi de pentachlorure de phosphore, nous avons, nous-même, obtenu deux seuls dichlorures <sup>(7)</sup> :

le dichloro-1.2 hexadiène-3.5 trans (VI);

le dichloro-1.6 hexadiène-2.4 trans-trans (VII)

tous autres isomères ne se formant pas, ou se formant en quantité trop faible pour pouvoir être isolés.

Une telle opposition entre conclusions théoriques et résultats expérimentaux peut se justifier. Nous proposerons dans une prochaine publication une interprétation limitative du phénomène de transposition allylique qui s'accorde étroitement avec les faits observés.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(<sup>1</sup>) PRÉVOST, *Bull. Soc. Chim. (Colloque International de Montpellier)*, 1951, p. C. 1, et 1955, p. 1408.

(<sup>2</sup>) Nous conservons les mêmes symboles  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  pour les ions (A) et (B), ce qui n'impose pas d'admettre nécessairement l'égalité entre les divers  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ .

(<sup>3</sup>) L'intervention d'un ion de ce modèle a récemment été, dans d'autres circonstances, invoquée par Prévost (<sup>4</sup>).

(<sup>4</sup>) PRÉVOST et BIDON, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1408.

(<sup>5</sup>) *Ann. Chim.*, 10, 1928, p. 401.

(<sup>6</sup>) FARMER, LAROLA, SWITS et THORPE, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 2339.

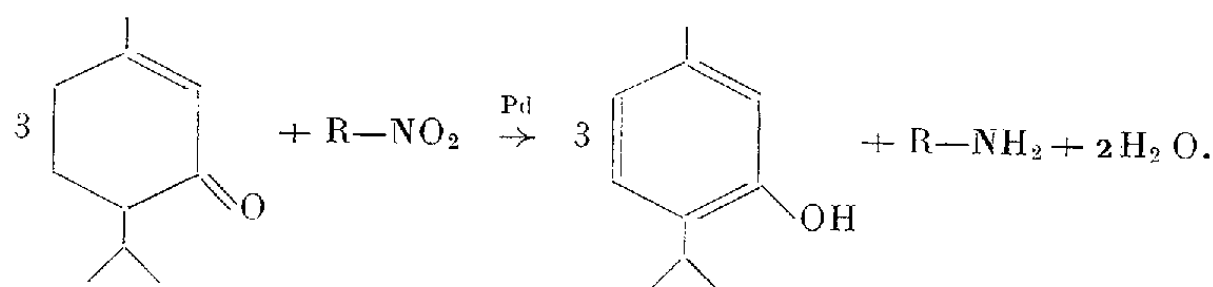
(<sup>7</sup>) MARTINET, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 746.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de la déshydrogénation catalytique de la pipéritone en thymol*. Note (\*) de MM. ALBERT JENNEN et FRANS VERDRONCKEN, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent la déshydrogénation catalytique de la pipéritone en thymol en présence de Pd et de plusieurs dérivés nitrés. Ils expliquent les variations dans les rendements par des différences structurales des amines formées.

Braude, Linstead et Wooldridge (<sup>1</sup>) ont montré qu'en présence de cyclohexène comme donneur —H et de Pd comme catalyseur, le transfert —H constitue une méthode appropriée pour transformer des dérivés nitrés en amines primaires.

Dans la présente Note, nous étudions la possibilité d'appliquer cette méthode à la déshydrogénation de la pipéritone en thymol, les dérivés nitrés fonctionnant comme accepteurs d'hydrogène.



Le noir de Pd est préparé par la méthode de Wieland (<sup>2</sup>) modifiée par Braude et coll. (<sup>1</sup>). Toutefois, le catalyseur est séché dans une étuve à vide pendant une nuit à la température de 50° C. Son activité est ainsi légèrement réduite.

Dans une première série d'essais on a chauffé ensemble à reflux pendant 3 h, 0,02 mol de dérivé nitré, 0,06 mol de pipéritone et 50 ml d'éthanol avec 200 mg de Pd. Après ce temps, on filtre, élimine les constituants à point d'ébullition inférieur à 135° C et isole le thymol formé.

Les rendements sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Dérivé nitré.	Rendement (%).	Amine.
Nitrométhane.....	ca 1	—
$\alpha$ -nitropropane.....	67	Positif
Nitrotoluène.....	ca 1	—

Seul l' $\alpha$ -nitropropane conduit à des rendements intéressants.

La formation de propylamine a été révélée par sa réaction alcaline et par le bleuissement très intense d'un papier imprégné de sels de cuivre.

Une seconde série d'essais a été effectuée en l'absence de solvant organique. Dans ces conditions, la température de reflux est différente, ce qui ne paraît pas influencer la vitesse de réaction (<sup>1</sup>), favorisée uniquement par une ébullition énergique.

0,06 mol de pipéritone sont chauffés pendant une heure en présence de 200 mg de Pd avec un léger excès d'un dérivé nitré : nitrométhane, 0,025 mol; nitroéthane, 0,024 mol;  $\alpha$ -nitropropane, 0,022 mol; nitrotoluène, 0,02 mol. Les températures de reflux sont respectivement 120-130, 135-155, 148-174 et 233-236° C. La séparation des amines aliphatiques formées s'effectue dans un réfrigérant à air, relié à un condenseur à eau. Dans le cas du  $\alpha$ -nitropropane, la propylamine a été éliminée au fur et à mesure de sa formation.

Un essai sans dérivé nitré, mais avec chauffage prolongé, a également été effectué.

Dans chaque cas le thymol formé a été isolé de la manière usuelle.

Les résultats sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Accepteur —H.	Temps de reflux.	Amine formée.	Rendement en thymol (%).
Nitrométhane (É 101-102° C.).....	1 h	Méthylamine (É — 6° C)	ca 1
Nitroéthane (É 114° C.).....	1	Éthylamine (É 17° C)	3-4
$\alpha$ -nitropropane (É 131° C.).....	1	Propylamine (É 49° C)	86
<i>p</i> -nitrotoluène (É 238° C.).....	1	<i>p</i> -toluidine (É 200° C)	ca 1
—	1 h 45 mn	—	47,22

*Discussion.* — Les données numériques reprises dans les tableaux I et II montrent clairement que le  $\alpha$ -nitropropane est le meilleur accepteur —H. La raison de ce comportement remarquable paraît devoir être attribuée à des différences structurales des amines formées.

Braude et coll. admettent que, une fois réalisée, la réduction du groupement —NO<sub>2</sub> à la surface du catalyseur, le groupement —NH<sub>2</sub> reste fortement adsorbé. Nous supposons que cette adsorption a lieu à l'intervention du doublet libre de l'atome d'azote : R—NH<sub>2</sub>.

Pour que la réaction puisse progresser d'une manière satisfaisante, il importe que le dérivé aminé soit détaché promptement de la surface du catalyseur pour faire place à d'autres dérivés nitro. En général, la vitesse de désorption de l'amine est favorisée par l'ébullition. Dans le cas de la propylamine, elle est en outre accélérée par l'encombrement stérique dû au groupement propyle au voisinage de l'azote. Dans ces conditions, le doublet libre est forcé de se détacher de la surface du catalyseur. L'éthylamine et la *p*-toluidine ne présentent qu'un faible empêchement stérique qui est nul pour la méthylamine.

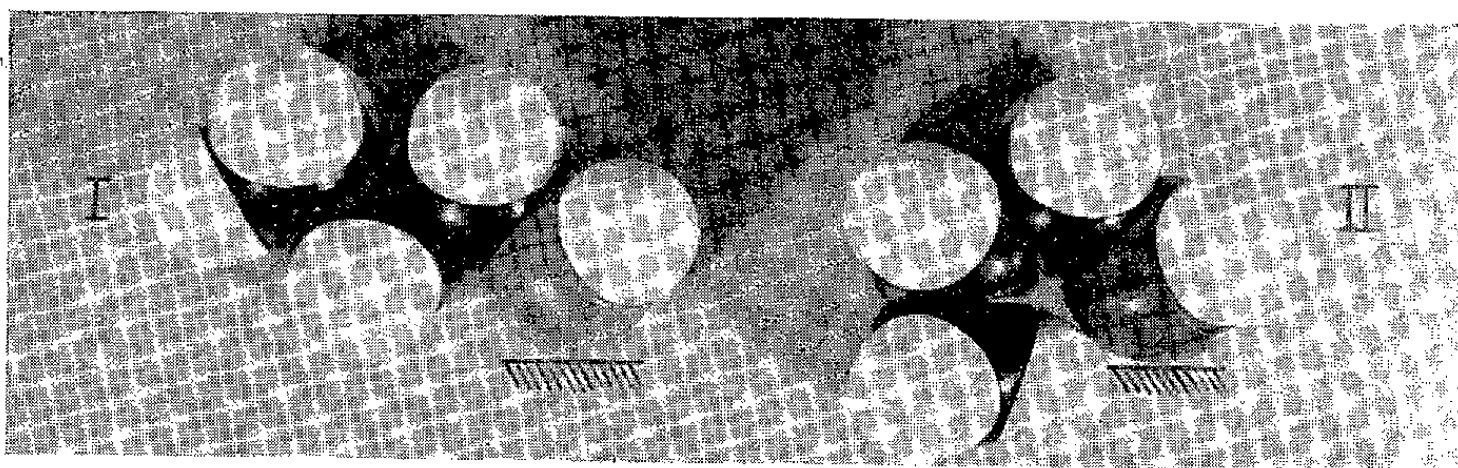


Fig. 1.

La figure reproduit deux isomères de rotation de la propylamine. La chaîne alkylée, avec une répartition en zigzag des atomes de carbone (forme trans, I), est la configuration la plus stable à basse température. A température élevée — conditions de l'expérience — la configuration trans se transforme en cis (forme gauche, II) par rotation des liaisons covalentes entre les atomes simplement liés <sup>(3)</sup>.

Notons enfin que les résultats du tableau II mettent en évidence que la déshydrogénation directe (essais sans accepteur — H) n'a pratiquement pas lieu en présence d'accepteur — H.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Chem. Soc.*, 1954, p. 3586.

(<sup>2</sup>) *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 45, 1912, p. 484.

(<sup>3</sup>) MG COUBREY et UBBELOHDE, *Quart. Rev.*, 5, 1951, p. 364.

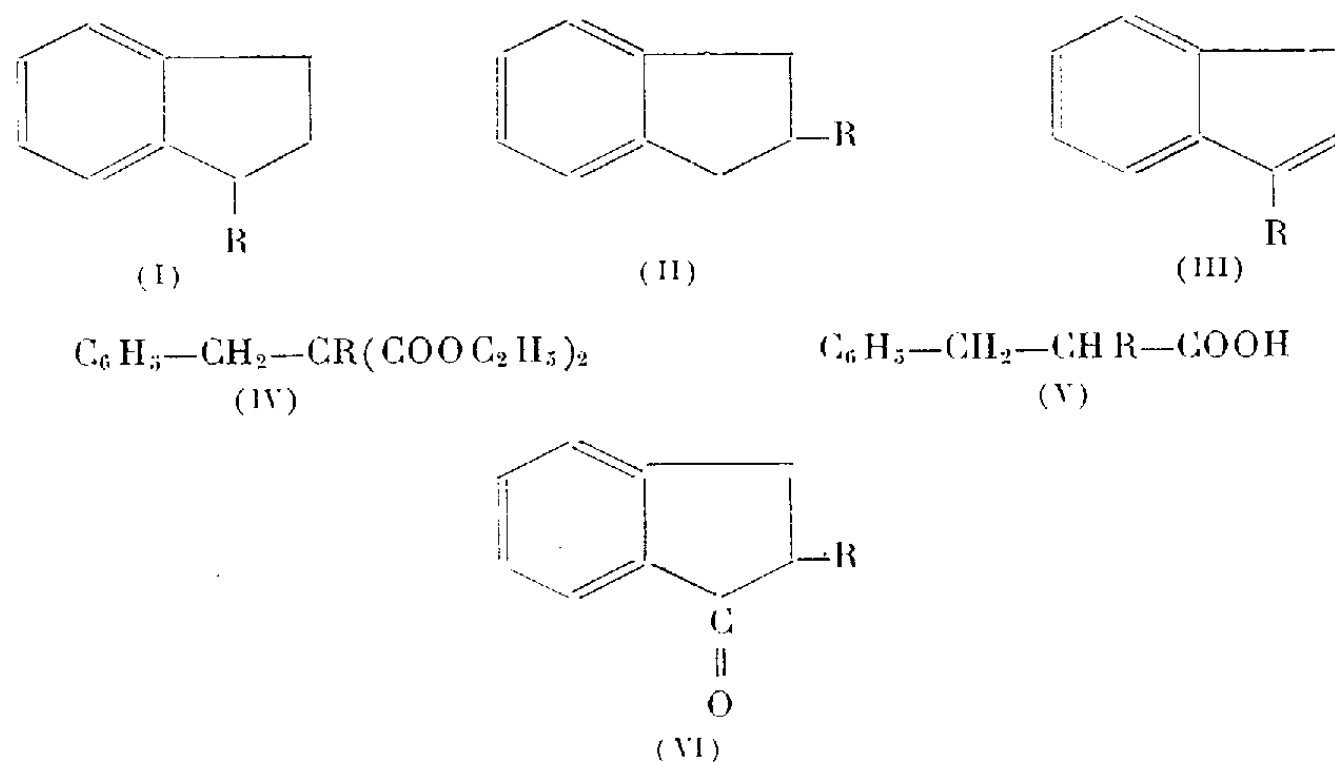
(Laboratoire de Recherches chimiques du Ministère des Colonies,  
Tervuren, Belgique.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des alcoylindanes*. Note de MM. ALFRED MAILLARD, ANTONIN DELUZARCHE et HICHAM EL-ASS, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre d'une étude sur les hydrocarbures indaniques, il a été préparé sept  $\alpha$ -alcoylindanes et quatre  $\beta$ -alcoylindanes ainsi que les  $\alpha$ -alcoylindènes et les acides  $\beta$ -alcoylphényl propioniques intermédiaires.



Dans le cadre d'une étude générale sur les hydrocarbures poursuivie dans notre laboratoire (<sup>1</sup>), nous avons été amenés à préparer des  $\alpha$ - (I) et  $\beta$ -alcoylindanes (II), ainsi que les dérivés intermédiaires :  $\alpha$ -alcoylindènes (III) et benzylalcoyl malonate d'éthyle (IV), acides  $\beta$ -alcoylphényl propioniques (V) et  $\beta$ -alcoylindanones-1 (VI),



*a.  $\alpha$ -ALCOYLINDANES.* — Ces composés sont obtenus par action des magnésiens sur l'indanone-1, elle-même obtenue par cyclisation de l'acide phénylpropionique, le rendement diminuant avec la longueur de la chaîne et la ramification.

La déshydratation facile des alcools tertiaires ( $\text{SO}_4\text{KH}$ ) conduit aux  $\alpha$ -alcoylindènes (III) qui ont été purifiés sur sodium à 50-60° pendant quelques jours, puis distillés sur Ni Raney.

TABLEAU I.

R...	$\text{C}_4\text{H}_9$ .	Sec $\text{C}_4\text{H}_9$ .	Iso $\text{C}_4\text{H}_9$ .	$\text{C}_5\text{H}_{11}$ .	$\text{C}_6\text{H}_{13}$ .	$\text{C}_7\text{H}_{15}$ .	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ .
Formule brute...	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ .	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ .	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ .	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ .	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}$ .	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}$ .	$\text{C}_{19}\text{H}_{28}$ .
$\text{E}_{1\lambda}$ (°C)....	124	118	117	140	154	164	196
$n_D^{20}$ .....	1,5406	1,5415	1,5349	1,5377	1,5308	1,5240	1,4920
Rdt (%)....	70	40	30	67	62	60	53

Les rendements sont rapportés à l'indanone initiale.

*Étude de la structure des  $\alpha$ -alcoylindènes : Position de la double liaison.* — Le spectre infrarouge du  $\alpha$ -méthylindène montre que la double liaison est intracyclique, le spectre ultraviolet étant identique à celui des  $\alpha$ -alcoylindènes supérieurs, nous en avons conclu que la position de la double liaison était la même pour ces dérivés.

L'hydrogénation de ces alcoylindènes (tableau I) par  $\text{H}_2$  en présence de Pd sur  $\text{SO}_4\text{Ba}$  (<sup>2</sup>) à 5-10 % en milieu de cyclohexane a conduit aux  $\alpha$ -alcoylindanes (I).

TABLEAU II.

R.	Formule brute.	$d_{20}$ .	$n_D^{20}$ .	R. M.	
				trouvée.	calculée.
$C_4H_9$ ( <sup>3</sup> ).....	$C_{15}H_{18}$	0,927	1,5140	56,35	56,43
Sec $C_4H_9$ .....	$C_{15}H_{18}$	0,933	1,5191	56,60	56,43
Iso $C_4H_9$ .....	$C_{15}H_{18}$	0,924	1,5130	56,63	56,43
$C_5H_{11}$ .....	$C_{16}H_{20}$	0,915	1,5104	61,17	61,05
$C_6H_{13}$ ( <sup>3</sup> ).....	$C_{15}H_{22}$	0,912	1,5075	65,80	65,67
$C_7H_{15}$ .....	$C_{16}H_{24}$	0,908	1,5054	70,64	70,29
$C_{10}H_{21}$ .....	$C_{19}H_{30}$	0,876	1,4842	84,28	84,14

b.  $\beta$ -ALCOYLINDANES (II). — Ces composés ont été obtenus par cyclisation des acides  $\beta$ -alcoylphényl propioniques (V), eux-mêmes préparés par alcoylation du monobenzyl malonate d'éthyle; les cétones sont réduites suivant la méthode de Clemmensen.

*Benzylalcoyl malonates d'éthyle* (IV) :

TABLEAU III.

R.	Formule brute.	$n_D^{20}$ .
$C_4H_9$ ( <sup>1</sup> ).....	$C_{18}H_{26}O_4$	$E_{14} 183^0$
$C_5H_{11}$ .....	$C_{19}H_{28}O_4$	$E_{17} 196$
$C_6H_{13}$ .....	$C_{20}H_{30}O_4$	$E_{17} 207$
$C_7H_{15}$ .....	$C_{21}H_{32}O_4$	$E_{15} 210$

*Acide  $\beta$ -alcoylphényl propioniques* (V). — Ils sont préparés par saponification des benzylalcoyl malonates d'éthyle (tableau III) par la potasse alcoolique à 25 % (excès de KOH de 400 %, chauffage de 12 h).

Le produit de la saponification est un mélange de mono et de diacide, très difficile à séparer. Nous avons effectué la séparation uniquement pour l'acide heptylbenzyl malonique F 98°, identifié par son indice d'acide. Pour les autres, nous avons décarboxylé à 160-170°, puis distillé le monoacide sous vide, le rendement en monoacide (V) est de 75-80 %.

TABLEAU IV.

R.	Formule brute.	$E_{14}$ .	Indice d'acide	
			trouvé.	théorique.
$C_4H_9$ ( <sup>4</sup> ).....	$C_{13}H_{18}O_2$	180°	272	272,3
$C_5H_{11}$ .....	$C_{14}H_{20}O_2$	191	254	255
$C_6H_{13}$ .....	$C_{15}H_{22}O_2$	198	238,5	239,7
$C_7H_{15}$ .....	$C_{16}H_{24}O_2$	209	225,5	226,2

$\beta$ -ALCOYLINDANONES-I. — La cyclisation des acides  $\beta$ -alcoylphényl propioniques (tableau IV) par la méthode de Friedel et Crafts en milieu de  $CS_2$  et à 0° a donné les  $\beta$ -alcoylindanones (VI) avec un rendement de 60-65 %.

TABLEAU V.

R.	Formule brute.	$\bar{E}_{14}$ .	$n_D^{20}$ .	R.	Formule brute.	$\bar{E}_{14}$ .	$n_D^{20}$ .
$C_4H_9$ .....	$C_{13}H_{16}O$	154°	1,5348	$C_6H_{13}$ .....	$C_{15}H_{20}O$	178°	1,5250
$C_5H_{11}$ .....	$C_{14}H_{18}O$	166	1,5291	$C_7H_{15}$ .....	$C_{16}H_{22}O$	198	1,5205

La réduction de ces indanones (tableau V) par la méthode de Clemmensen en présence d'une petite quantité d'alcool a conduit aux  $\beta$ -alcoylindanes (II) avec un rendement de 75-80 %.

TABLEAU VI.

R.	Formule brute.	$\bar{E}_{14}$ .	$d_{20}$ .	$n_D^{20}$ .	R. M.	
					trouvée.	calculée.
$C_4H_9$ .....	$C_{13}H_{18}$	120°	0,914	1,5096	56,88	56,43
$C_5H_{11}$ .....	$C_{14}H_{20}$	134	0,910	1,5074	61,5	61,05
$C_6H_{13}$ .....	$C_{15}H_{22}$	147	0,907	1,5045	66,02	65,67
$C_7H_{15}$ .....	$C_{16}H_{24}$	161	0,902	1,5030	70,8	70,29

A notre connaissance ces alcoylindanes, alcoylindènes ainsi que les acides  $\beta$ -alcoylphényl propioniques et les benzylalcoyl malonates d'éthyle ne sont pas signalés dans la littérature.

(<sup>1</sup>) A. MAILLARD, A. DELUZARCHE et A. RUDLOFF, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 317; A. DELUZARCHE et A. RUDLOFF, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2329; A. RUDLOFF, *Thèse*, Strasbourg, 1956.

(<sup>2</sup>) A. W. SCHMIDT et A. GROSSER, *Ber. Chem. Ges.*, **72**, 1942, p. 829.

(<sup>3</sup>) B. B. ELSNER et K. J. PARKER, *Chem. Soc.*, 1957, p. 592.

(<sup>4</sup>) R. DOLIQUE, *Ann. Chim.*, **15**, 1931, p. 444.

(Laboratoire de Chimie organique appliquée  
et d'Études des Hydrocarbures, Strasbourg).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur l'effet peroxyde. Sur une propriété des réactions homocompétitives et son emploi à l'analyse d'un mélange de bromures isomères.* Note (\*) de M. MARCEL FÉTIZON, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude cinétique d'une substitution  $S_{N1}$  ou  $S_{N2}$  effectuée sur un bromure primaire, sur un bromure secondaire isomère et sur leur mélange, permet de déterminer simplement la composition de ce dernier.

Deux réactions du même ordre :  $AX + Y \rightarrow AY + X$ ,  $BX + Y \rightarrow BY + X$  se produisant simultanément dans un milieu donné sont dites homocompétitives (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>). Une propriété simple de ces réactions (<sup>1</sup>), (<sup>4</sup>) a été mise à profit pour l'étude quantitative de l'effet du solvant sur l'orientation de la fixation de l'acide bromhydrique sur l'allylbenzène en présence de peroxyde de benzoyle (<sup>3</sup>).

Soit deux réactions homocompétitives, strictement bimoléculaires et du second ordre, par exemple : action de l'éthylate de sodium dans l'éthanol sur un mélange de bromures isomères, l'un primaire, l'autre secondaire (substitution  $S_{N2}$ ). Les notations suivantes ont été utilisées :

ABr, bromure primaire;

$a$ , concentration initiale de ABr;

$k_a$ , constante de vitesse de réaction pour ABr à la température T;

BBr, bromure secondaire;

$b$ , concentration initiale de BBr;

$k_b$ , constante de vitesse de réaction pour BBr à la température T;

$c = a + b$ , concentration du mélange ABr + BBr à l'instant initial;

$x, y$ , concentrations en  $Br^-$  à l'instant  $t$  dues aux solvolyses de ABr et BBr respectivement;

$(Br^-)_t = x + y$ , la concentration en ion bromure mesurée à l'instant  $t$ ;

$A$ , concentration initiale en éthylate de sodium.

De plus, on a fait l'hypothèse que la réaction sur le mélange des deux bromures est du même ordre que la réaction sur chaque bromure isolé. On peut écrire

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = k_a(a - x)(A - x - y), \quad \frac{dy}{dt} = k_b(b - y)(A - x - y).$$

Ce système est équivalent à

$$\frac{dx}{a - x} = k_a(A - x - y) dt, \quad \frac{dy}{b - y} = k_b(A - x - y) dt.$$

En intégrant de 0 à  $t$ , et en posant  $\psi(A, a, b, t) = \int_0^t (A - x - y) dt$  le système (I) est transformé en

$$x(t) = a(1 - e^{-k_a\psi}), \quad y(t) = b(1 - e^{-k_b\psi}).$$

Or,  $x$  et  $y$  étant des fonctions croissantes de  $t$ , et comme  $a - x \geq 0$ ,  $A - x - y$  est nécessairement positif et on a :  $\psi(t) < At$ .

Si  $k_a At$  et  $k_b At$  sont assez petits pour qu'on puisse limiter le développement de  $e^{-k_a\psi}$  et  $e^{-k_b\psi}$  aux termes en  $t$ , on pourra, *a fortiori*, écrire :  $x = ak_a\psi$  et  $y = bk_b\psi$ .

La fonction  $u = x + y$ , directement accessible à l'expérience, est solution d'une équation intégrale de Volterra très simple

$$u(t) = (ak_a + bk_b) \int_0^t (A - u) dt$$

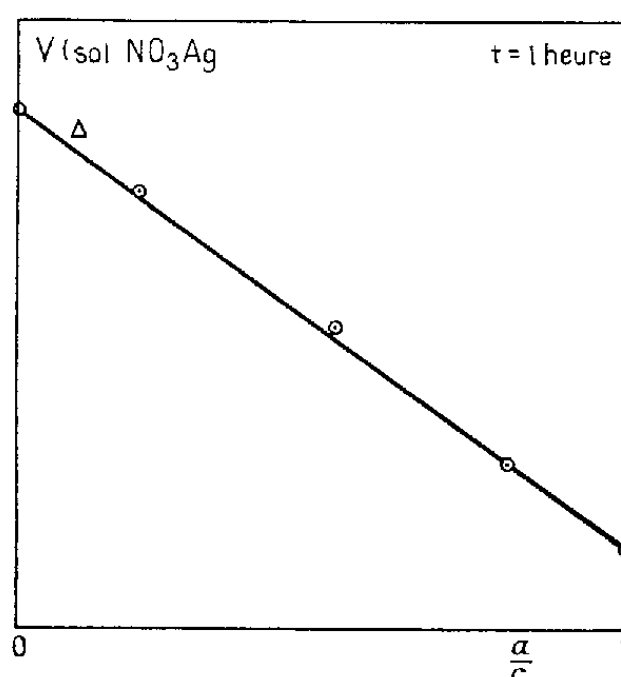
qui s'intègre immédiatement : on trouve :  $u = A[1 - e^{-(ak_a + bk_b)t}]$  soit, en limitant le développement de l'exponentielle au terme en  $t$

$$u = At(ak_a + bk_b).$$

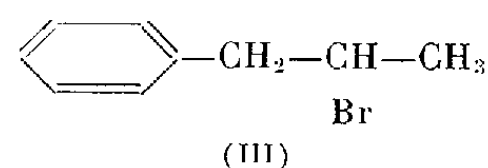
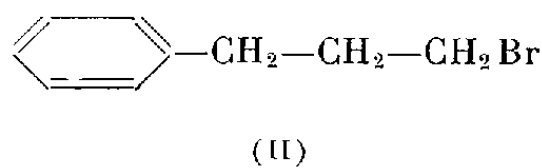
Il est intéressant de faire intervenir le pourcentage  $a/c$  de dérivé primaire dans le mélange. On a alors

$$u = Act(k_a - k_b) \frac{a}{c} + Actk_b.$$

Les points de coordonnées  $u = \text{Br}^-$  et  $a/c$  sont donc à chaque instant sur une droite  $D(t)$ .



La figure ci-dessus montre que cette prévision théorique est bien vérifiée expérimentalement, dans le cas des bromures (II) et (III)



Si l'on s'était placé dans le cas d'une réaction strictement monomoléculaire  $S_{NI}$ , au lieu du cas envisagé ci-dessus, le résultat essentiel ne serait pas modifié, puisqu'on aurait

$$\frac{dx}{k_a(a-x)} = \frac{dy}{k_b(b-y)} = dt$$

et

$$x = a(1 - e^{-k'_a t}) = a \alpha(t), \quad y = b(1 - e^{-k'_b t}) = b \beta(t),$$

d'où

$$u = x + y = a \alpha(t) + b \beta(t),$$

ce qui établit, là encore, une dépendance linéaire à chaque instant entre  $u$  et  $a/c$ , mais, cette fois, sans conditions restrictives.

Il est clair que si l'on porte en ordonnée le volume  $V(a/c)$  de solution titrée de nitrate d'argent nécessaire à chaque dosage de  $\text{Br}^-$ , au lieu de  $(\text{Br}^-)_t$ , les points de coordonnées  $a/c$ ,  $V(a/c)$  seront sur une droite  $\Delta$ , affine de  $D$ . L'emploi de  $\Delta$  évite absolument tout calcul.

A des volumes égaux de solution titrée d'éthylate de sodium, dans trois

tubes  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ , placés dans un thermostat à  $50^\circ$ , on ajoute des quantités égales du bromure primaire, du bromure secondaire et de leur mélange. Au bout d'une heure, on verse chacun des trois tubes dans l'eau distillée, ajuste à pH 7 avec de l'acide nitrique dilué, et titre  $\text{Br}^-$  par  $\text{NO}_3\text{Ag}$  en présence d'éosine. Les résultats obtenus à partir de  $T_1$  ( $a/c = 1$ ) et  $T_2$  ( $a/c = 0$ ) permettent de tracer une droite  $\Delta$ . Le volume de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  utilisé pour  $T_3$  donne immédiatement la valeur de  $a/c$  cherchée.

*Remarque.* — L'erreur relative sur  $u$  :

$$\left| \frac{\Delta u}{u} \right| < \left| \frac{\frac{At}{c} (k_a^2 - k_b^2) + k_b^2}{\frac{At}{c} (k_a - k_b) + k_b} \right|$$

varie, en fait, très peu dans l'intervalle  $0 \leq a/c \leq 1$ . Dans le cas des bromures II et III, on a, après une heure  $\Delta u/u < 5 \cdot 10^{-3} \pm 10^{-3}$ . L'erreur introduite par la méthode d'approximation est donc de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales : on peut estimer que, dans le cas étudié ici, la précision du dosage est d'environ 1 à 2 %.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(1) T. S. LEE et I. M. KOLTHOFF, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 53, 1951, p. 1093.

(2) T. S. LEE, dans *Technique of Organic Chemistry*, VIII, p. 100, (New-York 1953).

(3) J. DELOBELLE, M. FETIZON, P. BARANGER et J. SCHALBAR, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2402.

(4) T. S. LEE, *Anal. Chem.*, 21, 1949, p. 537.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des combinaisons moléculaires d'acides D-tartrique-L-malique et L-tartrique-D-malique*. Note de M. V. C. ARSENIJEVIĆ, M<sup>me</sup> LUCIJA S. ARSENIJEVIĆ et M. ALEXANDRE F. DAMANSKI, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous décrivons une méthode de synthèse de ces combinaisons qui ont des propriétés d'antipodes optiques et qu'on pourrait considérer comme des racémiques actifs.

Dans une Note antérieure (1), nous avons décrit un procédé d'extraction de combinaisons équimoléculaires d'acides tartrique et malique à partir du suc de raisin vert. Dans cette Note, nous donnerons un procédé de synthèse des combinaisons D-tartrique-L-malique ou L-tartrique-D-malique.

*Mode d'obtention et propriétés.* — On dissout 6,7 g (0,2 mol) d'acide L-malique et 7,5 g (0,2 mol) d'acide D-tartrique ou d'acide D-malique et L-tartrique dans 28 g d'alcool isopropylique, en chauffant jusqu'à  $80^\circ$ . Puis on ajoute 142 g de benzène. Après un repos de quelques heures à la température du laboratoire, on sépare 12 g environ de cristaux. (On peut remplacer

l'isopropanol par d'autres solvants, l'acide acétique glacial, par exemple.) On recristallise dans l'isopropanol avec addition de benzène (cristaux/alcool/benzène : 1/2/10). On lave ces cristaux à l'éther sec et on les sèche. Ces cristaux sont des combinaisons équimoléculaires d'acides D-tartrique-L-malique ou L-tartrique-D-malique, F 164°,  $[\alpha]_D^{20} \pm 518^\circ$  (0,1115 g de combinaison équimoléculaire, 0,2575 g de molybdate d'ammonium, H<sub>2</sub>O, q. s. pour 10 cm<sup>3</sup>).

Leurs solubilités sont : 99,1 g dans 100 g d'eau à 20°; 27,4 g dans 100 g d'éthanol à 21°; 0,367 g dans 100 g d'éther sec à 23°.

On voit que ces combinaisons moléculaires ont des propriétés qui caractérisent des antipodes optiques : mêmes point de fusion, pouvoirs rotatoires égaux en valeur absolue, mais de signes contraires, mêmes solubilités dans divers solvants. On peut les considérer comme des corps définis, d'après les règles des points de fusion, données par Bakhuis Rozeboom. Timmermans<sup>(2)</sup>, qui a déterminé les courbes des points de fusion pour les mélanges d'acides L-tartrique-D-malique a conclu que le mélange à 50 % de chaque acide est une combinaison additionnelle. Nous avons établi les courbes de fusion et, la seule différence que nous trouvons avec Timmermans, c'est que le début de fusion (quand la substance commence à suinter) est à 151° et non à 110°. Le point de fusion vrai étant à 164°. Cette différence tient peut-être à ce que nos points de fusion sont pris au bloc de Kofler. Il nous semble donc que, par extraction du jus de raisin vert, aussi bien que par synthèse, nous avons obtenu des combinaisons équimoléculaires d'acides D-tartrique-L-malique et L-tartrique-D-malique qui sont des racémiques actifs.

(<sup>1</sup>) A. F. DAMANSKI, V. C. ARSENIJEVIĆ et L. S. ARSENIJEVIĆ, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 919.

(<sup>2</sup>) *Bull. Soc. Chim. Belge*, 40, 1931, p. 105 et 689.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Belgrade.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les types de répartition foliaire de l'acide ascorbique*. Note de M. **PHILIPPE HAGÈNE**, présentée par M. Roger Heim.

Le gradient de distribution de l'acide ascorbique entre les feuilles et les différentes régions de la pousse des végétaux supérieurs paraît être un caractère de la plante à un certain stade de son développement. Cependant, dans un cas au moins, l'orientation dans l'espace de l'axe qui porte les feuilles paraît exercer une action sur cette distribution. Sur la valeur absolue des teneurs, le milieu paraît intervenir.

Dans des Notes précédentes (<sup>1</sup>), j'ai mis en évidence l'existence d'une répartition régulière de l'acide ascorbique dans les feuilles. L'étude d'autres espèces à ce point de vue a permis de préciser la présence d'un certain nombre de types de répartition.

1. Dans le cas le plus fréquent, au moins jusqu'à la floraison, la teneur en acide ascorbique croît des feuilles les plus âgées aux feuilles les plus jeunes, même lorsque celles-ci offrent un limbe encore à peine dégagé de la gaine de la feuille inférieure (*Orehis maculata*, *Dendrobium nobile*, *Cri-thmum maritimum*, *Dahlia variabilis* Hort.).

Même lorsque le nombre définitif des feuilles n'est que de deux, aussi identiques que possible et insérées à moins de 1 mm l'une de l'autre (*Listera ovata*), la feuille supérieure peut montrer constamment une teneur nettement plus grande que celle de la feuille inférieure; la différence s'atténue sans disparaître au moment de la floraison.

La même répartition avait été mise en évidence dans d'autres plantes herbacées (*Maianthemum bifolium*, *Convallaria maialis*) et dans une plante ligneuse à feuilles persistantes, *Prunus Laurocerasus*, où la première feuille développée sur chaque rameau d'une même année constitue avec ses homologues un système où les teneurs, décroissant du sommet vers la base de l'axe d'ordre inférieur, sont indépendantes de la teneur en acide ascorbique des feuilles des années antérieures insérées sur cet axe.

2. Une gradation inverse des teneurs en acide ascorbique se présente, semble-t-il, plus rarement et n'a été rencontrée jusqu'ici que pour quelques plantes à croissance annuelle définie.

Un doute subsiste sur son existence chez *Loroglossum hircinum*; lorsque la tige est encore entièrement invisible, les feuilles les plus âgées de la rosette sont déjà profondément altérées et ne peuvent être utilisées, si bien que les dosages n'ont pu être effectués avant la feuille 5 et parfois la feuille 7. Cependant ces dosages montrent une décroissance nette de la teneur en acide ascorbique, de ces feuilles aux bractées de l'inflorescence. Le tubercule est très pauvre en acide ascorbique.

Ce mode de répartition existe sans aucun doute chez *Tulipa* avant la floraison. Des dosages effectués sur toutes les feuilles de chaque individu montrent que la teneur en acide ascorbique est d'autant plus faible que la feuille est insérée plus haut sur la tige. La teneur du bulbe est très nettement inférieure à celle de la feuille la plus pauvre en acide ascorbique.

3. L'importante restriction qui vient d'être exposée pour *Loroglossum* trouve son origine dans la répartition mise en évidence dans d'autres plantes.

Pendant la floraison, pour *Bletia* (= *Bletilla*) *hyacinthina*, également de la famille des Orchidacées, la teneur croît de feuille en feuille, depuis les gaines de la base, sans limbe, qui renferment peu d'acide ascorbique, jusqu'à un maximum, puis décroît ensuite jusqu'à la feuille du sommet. Suivant que la tige porte quatre ou cinq feuilles munies de limbe, la teneur maximum se trouve dans la seconde ou la troisième feuille à partir de la base.



En raison de la disposition axillaire des fleurs, très différente de l'inflorescence de *Bletia*, *Polygonatum multiflorum* est d'un intérêt particulier. Là, le maximum, pour une suite entière de dix feuilles, est situé dans la feuille 8. Mais alors que dans *Bletia* les feuilles supérieures ont une teneur inférieure à celles de la base, pour *Polygonatum*, c'est la disposition inverse qui se présente.

D'autres plantes montrent des gradations qui paraissent beaucoup plus complexes.

Dans *Uvularia amplexicaule*, la teneur croît jusqu'à la feuille axillante du rameau floral; la feuille supérieure montre une teneur sensiblement plus faible et les feuilles suivantes une teneur croissante.

4. L'ordre des valeurs peut être altéré au cours du développement de la pousse annuelle.

Chez *Tulipa*, après la floraison, l'appauvrissement en acide ascorbique des feuilles inférieures peut placer le maximum dans la feuille supérieure, en renversant ainsi l'ordre primitif.

Chez *Convallaria maialis*, au contraire, c'est par enrichissement en acide ascorbique des feuilles inférieures que s'inverse l'ordre des teneurs; celui-ci décroît alors de la base au sommet.

Ces variations ne sont pas générales, et d'autres espèces, comme *Salicornia radicans*, peuvent montrer au contraire une teneur d'une remarquable constance, la même pour les germinations et les rameaux verts des plantes adultes.

5. Pour les plantes littorales, l'action marine sur la formation de l'acide ascorbique n'est ni évidente ni nécessaire.

A considérer la teneur moyenne en acide ascorbique de l'ensemble des feuilles de chaque plante, *Crithmum maritimum* à sa limite inférieure dans la zone à *Xanthoria parietina* est plus riche que cette même espèce développée à 2 m au-dessus de cette zone; mais alors l'action marine sur la teneur n'est qu'apparente, car des plantes récoltées les unes sur un talus parmi des touffes de *Centranthus ruber*, les autres dans les anfractuosités d'un mur, loin de la mer, se sont montrées les plus riches de toutes.

6. L'orientation du rameau dans l'espace paraît pouvoir exercer une action sur l'accumulation de l'acide ascorbique dans les feuilles. Des tiges de *Vanilla fragrans* et *V. Pompona* ont été palissées horizontalement, les deux orthostiques se trouvant l'une sur la face supérieure, l'autre sur la face inférieure. Le dosage de l'acide ascorbique dans chaque feuille successivement montre l'alternance régulière d'une valeur « forte » et d'une valeur « faible », les valeurs fortes dans les feuilles insérées sur l'orthostique supérieure. La différence entre les feuilles des deux séries est peu importante mais constante.

7. Plus que le milieu, c'est la nature de l'organe qui détermine sa richesse

en acide ascorbique. Le rhizome de *Spartina Townsendii* renferme 3,5 % d'acide ascorbique; la pousse non encore parvenue à la surface du sol, sans limbe foliaire développé, en renferme 14,7 %. Malgré la teinte verte homogène de l'ensemble, la partie ramifiée de la feuille de *Crithmum maritimum*, qui représente le limbe, se distingue nettement par sa teneur (48,3 % en moyenne) de ce qui représente le pétiole et dont la teneur ne s'élève qu'à 13,4 % en moyenne. Chez *Zostera marina*, l'épi floral avec la spathe est sensiblement moins riche en acide ascorbique que les feuilles.

8. Cependant le rôle de la chlorophylle se manifeste de diverses manières.

Dans *Spartina Townsendii*, la teneur de la pousse en acide ascorbique est en rapport avec le nombre de limbes foliaires verts développés.

On a vu précédemment <sup>(2)</sup> que la teneur en acide ascorbique des feuilles de *Colchicum autumnale* est proportionnelle à la longueur de la partie verte du limbe. Des dosages récents ont montré qu'il en allait de même pour *Zostera marina* où l'augmentation du rapport de la longueur de la partie exserte à celle de la partie engainée du limbe est accompagnée d'une augmentation parallèle de la teneur en acide ascorbique pour-cent.

(1) PH. HAGÈNE, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1661; 244, 1957, p. 799 et 2174; *Bull. Labor. maritime Dinard*, fasc. 42, 1956, p. 81.

(2) PH. HAGÈNE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2174.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la persistance des figures de mitose dans les feuilles d'Iris germanica L. (Iridacées) malgré de fortes gelées hivernales.*

Note de M. LOUIS GENEVÈS, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les tissus méristématiques d'Iris présentent des figures de mitose en hiver, même par grands froids; toutefois ces figures sont rares, et les chromosomes sont plus ou moins fortement altérés.

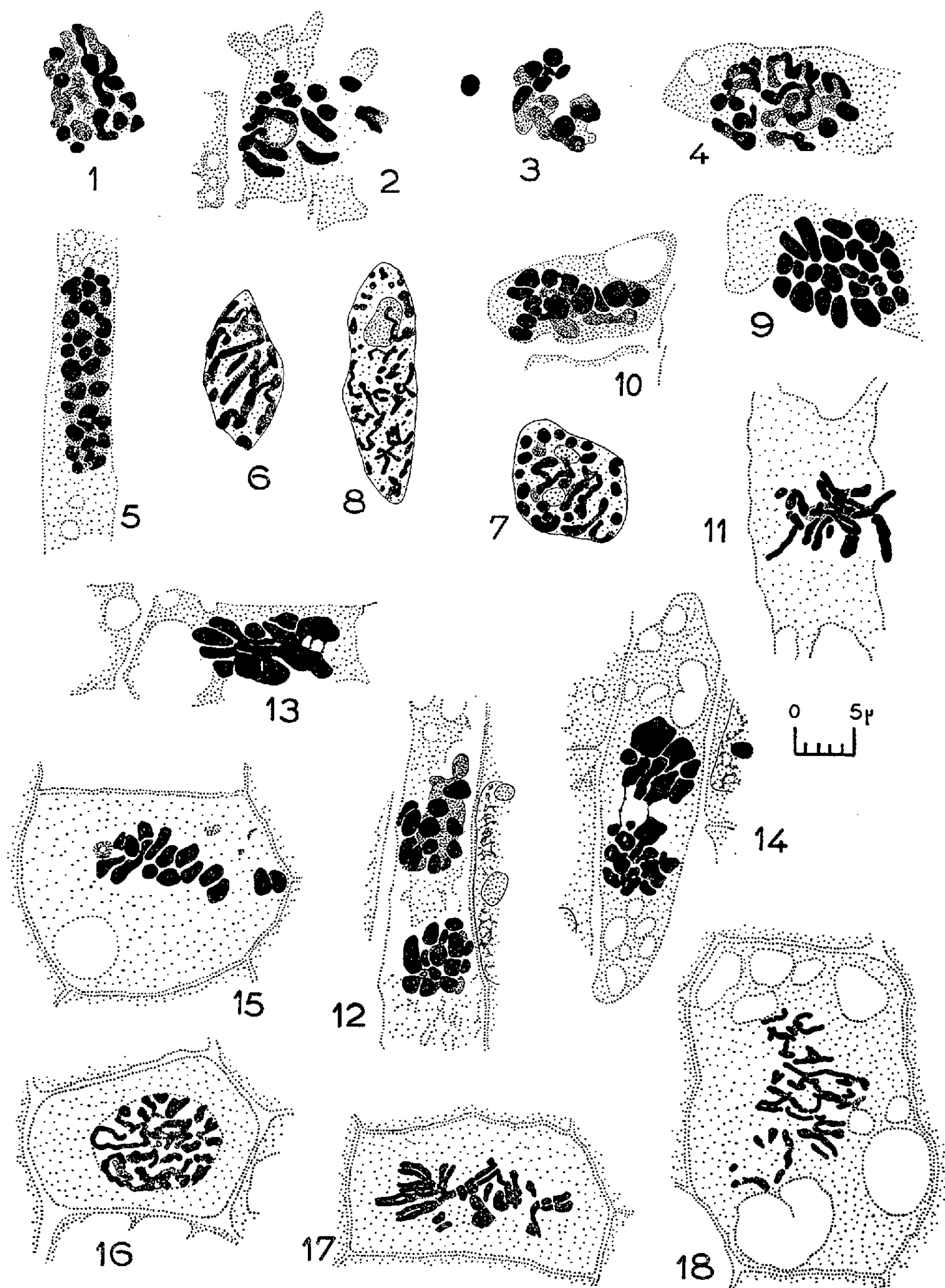
Le rhizome d'Iris possède un méristème terminal placé au ras du sol, et entouré par les bases des feuilles emboîtées les unes dans les autres. Des séries de bourgeons fixés en janvier et février montrent que certaines des cellules méristématiques des feuilles les plus internes se divisent. Dans les organes aériens de cette plante vivace, l'histogenèse continue pendant l'hiver. Ces bourgeons d'Iris, réputés dormants pendant la mauvaise saison, ne se présentent donc pas comme les embryons des graines, également en vie ralentie, mais où toute trace d'activité prolifératrice est absente <sup>(1)</sup>. Toutefois, même pendant un hiver clément, tel que fut celui de 1956-1957, les mitoses sont moins nombreuses qu'au printemps suivant où se manifeste une forte recrudescence (on observe de nombreuses caryocinèses dans une seule coupe longitudinale du bourgeon au niveau du point végétatif).

D'autre part, des gelées fortes et prolongées (février 1956) n'empêchent pas de reconnaître toujours une ou deux figures de mitose dans chaque coupe effectuée dans la région déjà définie et également épaisse de 6  $\mu$ . La basse température rend les figures de division plus rares. Pendant les premiers jours qui suivent le dégel, elles ne sont guère plus fréquentes; leur rythme s'accroît ensuite rapidement.

Dans les figures de division qui subsistent pendant les gelées hivernales, les chromosomes sont raccourcis et épaissis, comme d'ailleurs dans d'autres végétaux refroidis aux environs de 0° (<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>). Dans l'*Iris*, particulièrement résistant, les cellules vivent malgré des températures très basses et malgré les altérations de leurs chromosomes. Par un froid suffisamment rigoureux (— 6 à — 7° C) les chromosomes s'hypertrophient au point qu'ils paraissent confluer (*fig.* 1, 3). La contraction existe à toutes les phases de la mitose (*fig.* 1, 9, 12), mais atteint son maximum à la métaphase (*fig.* 10), où le tassement des chromonémas est au plus haut degré. Les branches, qui sont normalement longues et étroites (*fig.* 11), deviennent très courtes, presque sphériques, unies par la zone du centromère moins épaissie. Dans les noyaux interphasiques voisins, d'épaisses travées ont remplacé les fines trabécules chromatiques (<sup>2</sup>). La congélation extracellulaire a provoqué une sortie d'eau des cellules dont le contenu s'est un peu contracté, sans que les figures de mitose soient déformées dans leur contour général (*fig.* 2, 10). Le fuseau n'est pas endommagé. Toutes les phases sont représentées dans les diverses séries d'expériences, lesquelles étaient quotidiennes pendant la période la plus froide. Les mitoses se voient dans la plupart des tissus (épiderme, assise sous-épidermique, parenchymes) des feuilles les plus jeunes. Au dégel, les troubles ne s'effacent qu'après plusieurs jours, en même temps que les noyaux interphasiques recouvrent leurs trabécules ténues.

On obtient les mêmes altérations chromosomiques par l'effet du froid artificiel (— 2° C) prolongé pendant plusieurs jours sur des plants d'*Iris* vivants prélevés au printemps (*fig.* 15). Le nombre des mitoses reste élevé, bien qu'il soit légèrement amoindri par le séjour au réfrigérateur.

Réciproquement, les chromosomes des tissus fixés au cours d'un hiver doux sont étroits et allongés comme ceux qui se forment au printemps (*fig.* 16 à 18). Donc un certain abaissement de la température suffit à lui seul pour provoquer les variations de forme décrites, qui apparaissent indépendantes du cycle saisonnier. Elles sont réversibles, ayant leur siège dans des cellules demeurées vivantes malgré les gelées, et qui réparent leurs troubles au dégel. Ces altérations rappellent celles que provoquent les substances mito-inhibitrices ou le manque partiel d'oxygène (<sup>5</sup>). Dans ces conditions les divisions se trouvent interrompues. Les figures observées ici sont-elles des mitoses bloquées par les gelées hivernales comme le



Figures de mitose et températures dans l'*Iris germanica*.  
Les températures indiquées entre parenthèses sont celles que les tissus ont subies.

- Fig. 1 à 8. — *Prophases*.  
Fig. 1 : Parenchyme foliaire ( $t = -4^{\circ}\text{C}$ ); Fig. 2, 3 et 4 : Mésophylle ( $t = -6^{\circ}\text{C}$ ); Fig. 5 : Parenchyme vasculaire ( $t = -7^{\circ}\text{C}$ ); Fig. 6 et 7 : Mésophylle ( $t = +17^{\circ}\text{C}$ ); Fig. 8 : Parenchyme vasculaire ( $t = +17^{\circ}\text{C}$ ).  
Fig. 9 à 11. — *Métaphases*.  
Fig. 9 : Mésophylle ( $t = -2^{\circ}\text{C}$ ); Fig. 10 : Épiderme ( $t = -4^{\circ}\text{C}$ ); Fig. 11 : Mésophylle ( $t = +17^{\circ}\text{C}$ ).  
Fig. 12 à 14. — *Anaphases*.  
Fig. 12 : Parenchyme vasculaire ( $t = -4^{\circ}\text{C}$ ); Fig. 13 : Id. au début du dégel ( $t = 0^{\circ}\text{C}$ );  
Fig. 14 : Après 48 h de réchauffement ( $t = +7^{\circ}\text{C}$ ).  
Fig. 15. — *Métaphase* dans un bourgeon refroidi artificiellement pendant 2 jours à  $-2^{\circ}\text{C}$ .  
Fig. 16 à 18 : Divisions cellulaires pendant un hiver doux ( $t = +14^{\circ}\text{C}$  en février 1957).  
Prophase (fig. 16), métaphase (fig. 17), anaphase (fig. 18).

suggère l'analogie des troubles chromosomiques ? De nouvelles recherches paraissent nécessaires pour préciser ce point.

Les altérations chromosomiques sont à rapprocher de celles des noyaux interphasiques où d'épaisses travées ont remplacé les fines trabécules chromatiques sous l'influence d'un froid hivernal exceptionnel <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1976.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 115.

<sup>(3)</sup> F. RESENDE, A. DE LEMOS PEREIRA et A. CABRAL, *Portugaliae Acta Biologica*, série A, 1 (1), 1944, p. 9-46.

<sup>(4)</sup> *Rev. Cyt. et Biol. vég.*, 16, I-II, 1955, p. 1-178.

<sup>(5)</sup> M. MARTY, *Rev. Cyt. et Biol. vég.*, 13, II, 1954, p. 107-137.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'infrastructure des plasmodesmes et la continuité des cytoplasmes*. Note (\*) de M. ROGER BUVAT, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'observation des plasmodesmes au microscope électronique, sur sections ultra-fines effectuées après la fixation à l'acide osmique tamponné, ne montre pas de confrontation ectoplasmique entre les cytoplasmes des cellules voisines, mais révèle plutôt des structures assurant la continuité de ces cytoplasmes.

Dans de précédentes Notes <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup> nous avons montré que les systèmes fondamentaux d'où résulte l'infrastructure du cytoplasme des cellules animales (formations golgiennes et ergastoplasme) se retrouvent chez les végétaux supérieurs, ce qui oriente la pensée vers l'existence d'une Cytologie générale. Mais la cellule végétale garde encore l'exclusivité de plusieurs constituants qui lui confèrent ses particularités. Les deux principaux sont d'une part les plastes et d'autre part la membrane pectocellulosique. A cette dernière s'attachent des processus qui sont propres aux plantes, notamment les processus de la cytodierèse et ceux, auxquels on doit les relier, qui assurent les rapports entre les cellules voisines. Il est naturel de penser que ces rapports s'établissent, au moins partiellement, par les fins tractus appelés *plasmodesmes*, qui traversent les parois pectocellulosiques.

L'étude électronique de la cytodierèse soulève des difficultés que nous n'avons pas encore entièrement résolues, nous nous limiterons donc dans cette Note à la description des figures fournies par les plasmodesmes, dans les cellules méristématiques ou parenchymateuses des racines d'*Allium cepa* et de *Triticum vulgare*, ainsi que dans le point végétatif de *Chrysanthemum segetum*.

La structure des plasmodesmes a depuis longtemps attiré l'attention des cytologistes, mais son étude était tributaire du pouvoir séparateur des

microscopes optiques. Les plasmodesmes les plus banaux, tels que ceux des cellules méristématiques ou parenchymateuses, sont en effet des tractus dont le diamètre est de l'ordre de  $0,05 \mu$ . Ils ne sont donc visibles optiquement que grâce à la forte colorabilité de leur contenu, mais leur structure ne peut pas être observée au moyen du microscope optique.

Toutefois, l'étude des relations intercellulaires a été effectuée dans des cas particuliers où la membrane squelettique se trouve interrompue sur une surface beaucoup plus considérable : cellules conductrices intermédiaires de carpophores d'Algues rouges <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup> et cellules criblées du liber <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>. Dans ces cas, les auteurs ont montré que les cytoplasmes des cellules voisines *s'affrontent* par leurs pellicules ectoplasmiques, généralement épaissies et spécialement différenciées en membranes sidérophiles à la surface de contact. Mais les membranes ectoplasmiques ne se fusionnent pas et maintiennent une *discontinuité* entre les cytoplasmes. Chaque cellule garde ainsi, à ce niveau au moins, son individualité propre. Mangenot a proposé d'appliquer le terme de *synapses* à ces aires de contact entre cytoplasmes voisins.

Les structures synaptiques ont été revues maintes fois depuis lors et sont indiscutables, mais il était tentant de considérer ces aires de confrontation comme des plasmodesmes géants et d'attribuer par analogie, et par extrapolation, une structure semblable aux plasmodesmes banaux, les plus petits. L'un des arguments avancés en faveur de cette assimilation est qu'il existe des synapses, observables comme telles, de diamètres variables en série continue depuis l'ordre du micron jusqu'à près de  $20 \mu$  <sup>(4)</sup>.

L'aspect des plasmodesmes banaux, en microscopie électronique, n'est pas favorable à cette assimilation. Dans la plupart des cas où les sections ultrafines montrent des plasmodesmes en vue sensiblement longitudinale, ces derniers se présentent comme des canalicules tapissés ou remplis d'une substance osmiophile, reliant les deux faces de la membrane pectocellulosique (*fig. 1 p; fig. 8*). Les cas favorables montrent une striation longitudinale de cette substance d'une extrémité à l'autre du canalicule (*fig. 1, 3, s*). Une telle anisotropie suggère un mouvement de passage d'une cellule à l'autre. Mais, aux deux extrémités, on voit généralement le profil de la pellicule ectoplasmique se continuer d'un bord à l'autre (*fig. 8, a*), ce qui laisserait penser que chaque cellule possède une pellicule ectoplasmique propre et continue, la substance du plasmodesme étant alors une sorte de pont intercellulaire et extracellulaire (*fig. 1 et 8*).

Nous avons pourtant renoncé à cette interprétation à la suite des considérations et des observations suivantes. Tout d'abord, il faut remarquer que le diamètre de ces plasmodesmes est voisin de l'épaisseur des coupes. Il en résulte que les extrémités de plasmodesmes situées plus ou moins latéralement par rapport au plan médian de la coupe sont entamées et se

superposent à des substances membranaires. Cette superposition est parfois évidente pour la lamelle moyenne de la membrane (*fig. 10, lm*).

Malgré cet obstacle, on rencontre de temps à autre des profils de plasmodesmes dont une extrémité (*fig. 1, 2, o*), ou, plus rarement, les deux (*fig. 2, 4, 9, 10, oo*) sont visiblement ouvertes dans la cavité cellulaire. Sur ces profils, on voit alors la pellicule ectoplasmique s'infléchir dans l'entonnoir du plasmodesme *qu'elle tapisse entièrement* et passer ainsi en continuité d'une cellule à l'autre (*fig. 2, 4, pe*).

Il faut noter alors que la pellicule ectoplasmique est généralement très fine. Mais, dans de nombreux cas, on remarque, au bord de l'entonnoir, un petit arc osmiophile en continuité avec la pellicule ectoplasmique (*fig. 3, 8, a*). L'interprétation de cet arc est fournie par les sections obliques ou transversales (*fig. 1, 3, 5, 6, 7, a*). Ces figures montrent que la périphérie de l'entonnoir est généralement soulignée par une différenciation osmiophile annulaire de la pellicule ectoplasmique. La continuité de cette pellicule à travers le plasmodesme qu'elle tapisse n'en est pas moins réelle, et l'axe du canal est occupé par une substance moins réductrice.

Cette structure est confirmée par un autre fait, qui nous paraît encore plus important. L'observation de nombreux plasmodesmes montre que ceux des trabécules de l'ergastoplasme qui atteignent plus ou moins perpendiculairement la pellicule ectoplasmique aboutissent, avec une fréquence très significative, à l'ouverture même des plasmodesmes. Très souvent aussi, de semblables trabécules se voient *aux deux extrémités*, suggérant un *passage direct* de l'ergastoplasme entre les deux cellules (*fig. 1, 2, 4, 8, 9, e*).

Enfin nous n'avons jamais observé de membranes transversales à l'intérieur des canalicules des plasmodesmes.

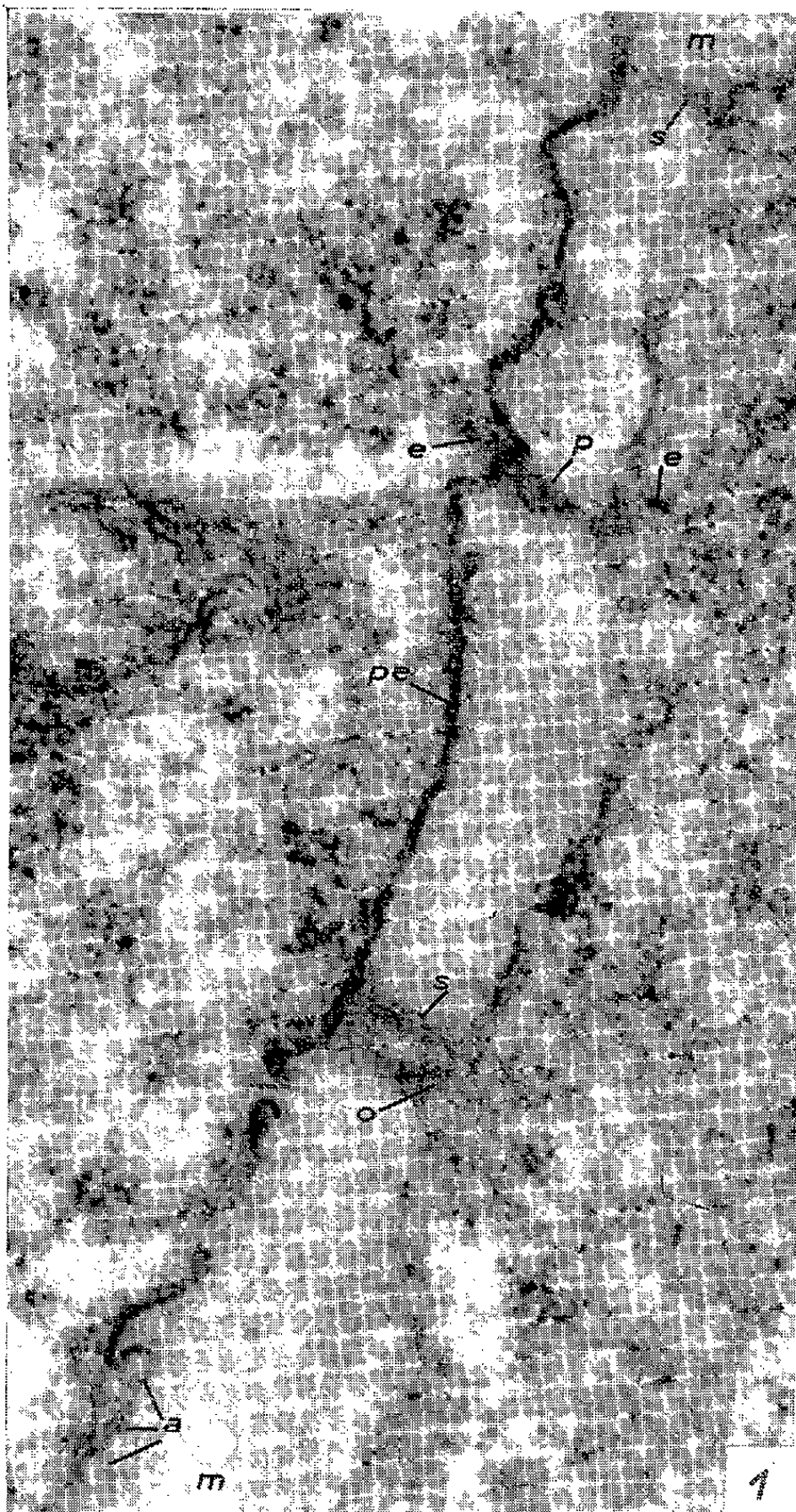
Nos observations nous conduisent donc à l'idée d'une *continuité des cytoplasmes* à travers les plasmodesmes.

Ces derniers *seraient alors différents des formations synaptiques*, ce qui peut se concevoir aisément. En effet, nous avons quelques présomptions du fait que les plasmodesmes seraient constitués dès l'édification première de la membrane de cytodiérèse. S'il en était ainsi, ils ne pourraient pas être homologués à des structures dont la différenciation comporte des processus secondaires de *régression membranaire*, comme c'est vraisemblablement le cas pour les tubes criblés. Ces résultats rendent nécessaire l'étude des synapses végétales en microscopie électronique.

#### EXPLICATION DES FIGURES ( $\times 87\ 000$ .)

*Légende.* — *a*, différenciation annulaire de la pellicule ectoplasmique; *e*, ergastoplasme; *lm*, lamelle moyenne de la membrane pectocellulosique; *m*, plasmodesme présentant une extrémité ouverte et l'autre apparemment fermée; *oo*, plasmodesme dont les deux extrémités sont visiblement ouvertes;

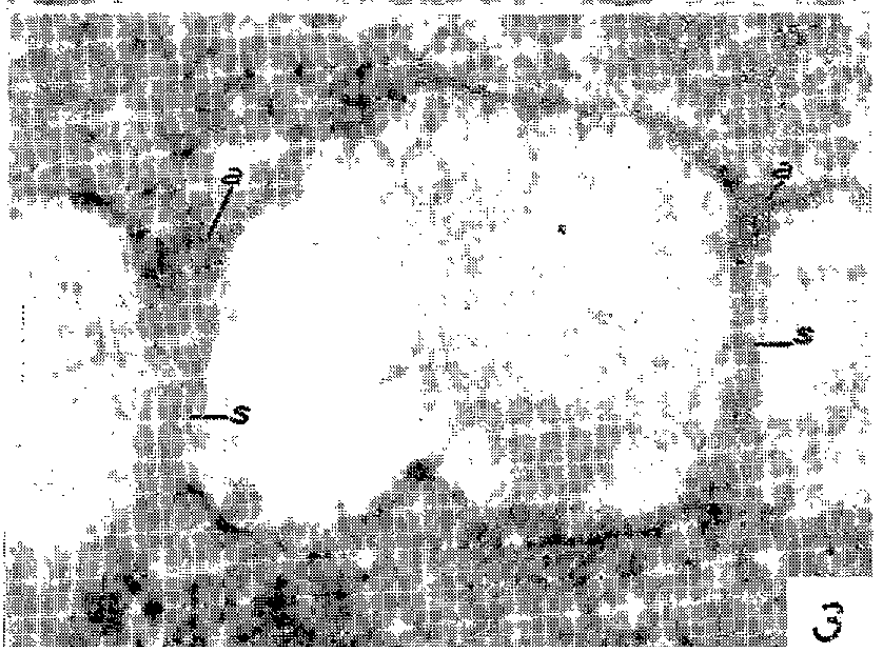




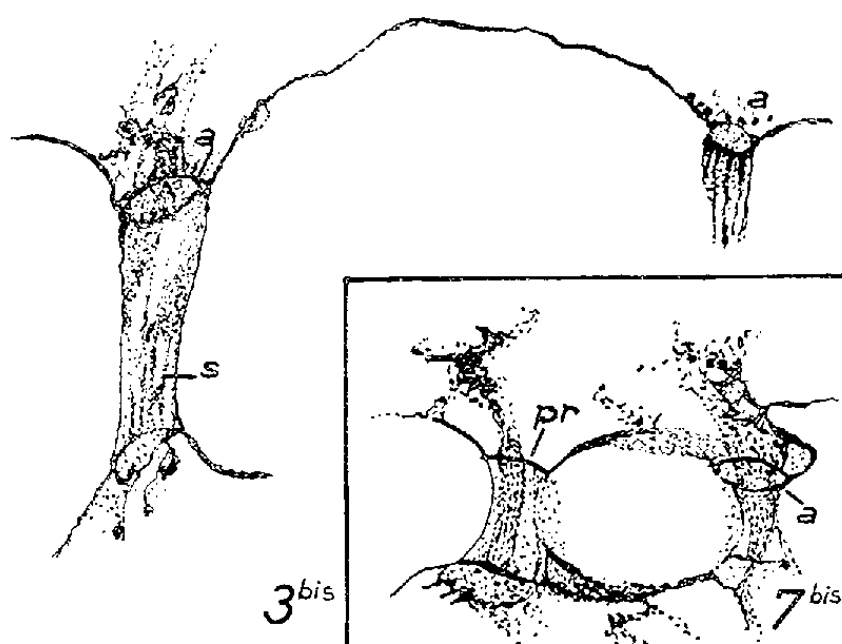
1



2



3

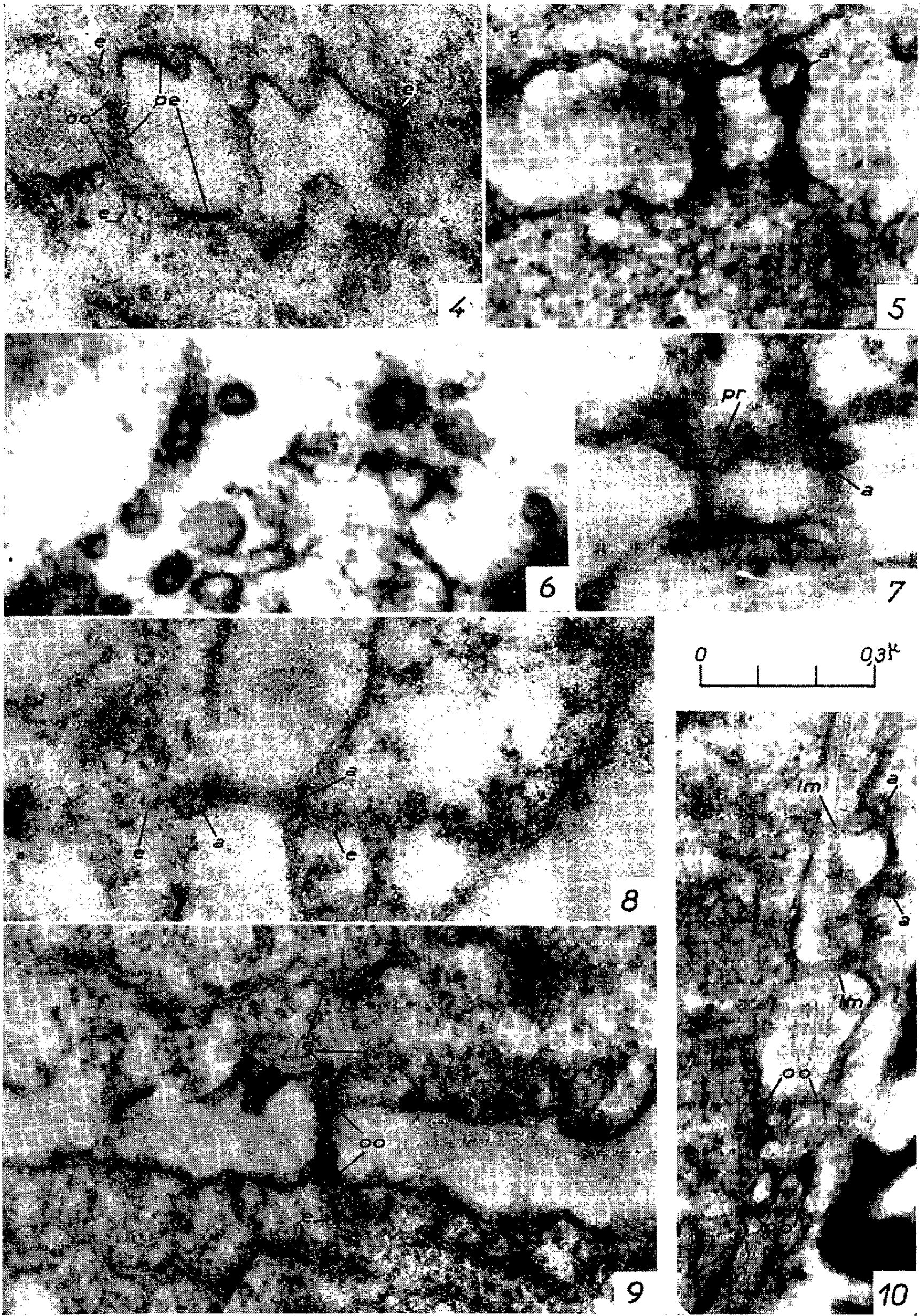


3bis

7bis



PLANCHE II.



*p*, aspect le plus fréquent d'un plasmodesme; *pe*, pellicule ectoplasmique; *pr*, profil de l'anneau bordant l'ouverture du plasmodesme (*fig. 7*); *s*, striations longitudinales dans les plasmodesmes.

Fig. 1, 3, 5, 6, 7 et 8. — Cellules de points végétatifs de *Chrysanthemum segetum*.

Fig. 2, 4 et 9. — Méristèmes radiculaires de *Triticum vulgare*.

Fig. 10. — Méristème racinaire d'*Allium cepa*.

Fig. 3 *bis* et 7 *bis*. — Schémas d'interprétation des figures 3 et 7, respectivement.

Fig. 1. — Remarquer notamment la striation dans les plasmodesmes, l'aboutissement de l'ergastoplasme aux deux extrémités de *p* et les ouvertures annulaires *a*, coupées obliquement, au bas de la figure.

Fig. 2. — Montre la fréquence des travées ergastoplasmiques *e* qui aboutissent aux plasmodesmes, de part et d'autre. On voit aussi des sections ouvertes aux deux extrémités (*oo*) et, en *pe*, la continuité de la pellicule ectoplasmique au travers du plasmodesme.

Fig. 3. — Striations et ouvertures annulaires, interprétées par la figure 3 *bis*.

Fig. 4. — Continuité de la pellicule *pe* et aboutissements ergastoplasmiques *e*.

Fig. 5. — Plasmodesmes, de profil et oblique, avec ouverture annulaire, telle qu'on la retrouve en coupe rasante sur la figure 6.

Fig. 7. — Profils et contours annulaires de la pellicule ectoplasmique à l'entrée des plasmodesmes (voir *fig. 7 bis*).

Fig. 8. — Suggère le passage continu de l'ergastoplasme à travers le plasmodesme. *a*, arcs de l'anneau limitant.

Fig. 9. — Travées ergastoplasmiques parallèles à la membrane, émettant des ramifications perpendiculaires dont l'une traverse le plasmodesme *oo*.

Fig. 10. — Aspects de superposition de plasmodesmes et de la lamelle moyenne *lm*. Certaines ouvertures obliques montrent l'anneau limitant *a*.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1401.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1532.

(<sup>3</sup>) G. MANGENOT, *Revue algologique*, 1, 1924, p. 376.

(<sup>4</sup>) G. MANGENOT, *Bull. hist. appl.*, 3, 1926, p. 142.

(<sup>5</sup>) J. SALMON, *Rev. Cyt. et Cytoph. végét.*, 9, 1946, p. 55.

(Laboratoire de Botanique de l'École normale supérieure  
et Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie.)

PHYSIOLOGIE. — *Recherches sur les acides gras polyéthyléniques des phosphoamino-lipides et glycérides hépatiques du Rat, présentant un hépatome expérimental*. Note (\*) de M<sup>me</sup> DOROTHÉE CHARLOT-HAIMOVICI, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le cancer du foie est obtenu chez le Rat par un régime équilibré, privé de choline, additionné d'un azoïque.

La nature et la proportion des acides gras désaturés restent normales dans les lipides du parenchyme voisin de l'hépatome, bien que cette déficience en choline modifie le métabolisme des phosphatides-

Dans une publication antérieure (<sup>1</sup>), nous avons montré que la nature et la proportion des acides gras polyéthyléniques des phosphoamino-lipides et glycérides du foie de Rat normal sont caractéristiques, non des fractions cellulaires, mais de la catégorie de lipides auxquels ils appartiennent.

Nous avons pensé que la cancérisation du foie, obtenue en ingérant au Rat le régime standard privé de choline et additionné de *p*-diméthyl-aminoazobenzène, utilisé par E. Le Breton <sup>(2)</sup>, pouvait s'accompagner d'une modification de la constitution en acides gras des phosphoaminolipides. En effet, la choline est un constituant essentiel de certains d'entre eux, dont le métabolisme se trouve perturbé du fait de la carence, ainsi qu'il ressort des recherches encore inédites de M. Pascaud.

Nous avons donc pratiqué, sur le parenchyme « apparemment » normal qui avoisine la tumeur, l'isolement des structures, mitochondries et microsomes, et fait la détermination des divers acides gras polyinsaturés des glycérides et phosphatides qu'elles contiennent.

*Partie expérimentale.* — Des rats Wistar, mâles, âgés de 4 à 5 mois, sont soumis pendant 9 mois au régime cancérigène; ils sont sacrifiés quand ils sont porteurs d'un hépatome palpable, confirmé ensuite par l'examen anatomopathologique.

Les dosages sont effectués sur le tissu hépatique adjacent à la tumeur. Dans le cas où la quantité de ce tissu rendait possible la séparation des structures, nous avons employé la méthode de J. Chauveau et G. Clément <sup>(3)</sup>, les microsomes ayant été centrifugés sous une accélération de 140 000 g pendant 2 h. On a procédé ensuite à l'extraction et à la séparation des divers constituants lipidiques, suivant une technique déjà décrite <sup>(4)</sup>. Les acides gras des phosphatides et des glycérides, isomérisés, sont dosés par la méthode spectrophotométrique de Beadle et Kraybill, modifiée par Pierre May <sup>(5)</sup>.

*Résultats.* — Les tableaux ci-dessous rassemblent les résultats des dosages d'acides gras poly-insaturés, le premier concerne les phosphatides, le deuxième les glycérides. Nous y avons fait figurer les données concernant le foie de Rats ayant reçu le régime standard, pour permettre les comparaisons.

L'examen des tableaux montre que les résultats, obtenus sur des foies porteurs d'hépatomes ne diffèrent pas de façon significative de ceux concernant les cellules hépatiques du Rat soumis à un régime standard équilibré. La proportion des acides gras désaturés par rapport aux acides gras totaux, les proportions respectives des différents acides gras polyéthyléniques, des phosphatides et glycérides sont celles rencontrées chez les animaux témoins sauf dans le cas des microsomes où l'on constate une chute de 40 % de la teneur en tétraènes.

On peut donc penser que dans le cas des phosphoaminolipides, la nature de leurs acides gras est largement indépendante des modifications de leur métabolisme. S'agit-il d'une caractéristique cellulaire difficile à perturber, dont, en tout cas, les modifications ne sont pas liées à la cancérisation hépatique ?

Foie total.					Mitochondries.		Microsomes.		
Régime standard.	Hépatome.				Régime standard.	Hépa- tome.	Régime standard.	Hépa- tome.	
	I.	II.	III.	IV.					
<i>Acides gras phosphatidiques.</i> (en pour cent des acides gras totaux).									
Hexaènes (*)....	1,5	1,4	1,7	1,5	1,4	1,2	0	2,5	1,4
Pentaènes (*)....	2,5	3,1	3,4	2,2	3	2,6	0	1,5	1,8
Tétraènes (%)..	21	20	21	26	22	19	16	25	15
Triènes (%)....	2	2	3	0,2	1	0	0	0,03	1
Diènes (%).....	14	14	12	11	10	16	14	18	15
<i>Acides gras des glycérides.</i> (en pour cent des acides gras totaux).									
Hexaènes (*)....	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pentaènes (*)....	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tétraènes (%)..	3,5	6	9	5	4	5,7	6	5	4
Triènes (%)....	0	0,3	0	0	0,2	0	0	0	0,2
Diènes (%).....	11	9	9	11	10	11,5	16	13,5	13
	14,5	15,3	18	16	14,2	17,2	22	18,5	17,2

(\*) Les spectres de référence n'existant pas pour ces deux catégories d'acides gras, nous avons dû donner seulement les coefficients d'extinction (\*).

Des recherches concernant l'influence des divers états nutritifs ont été faites dans le but d'élucider ce problème et seront publiées ici-même.

*Conclusion.* — La constitution en acides gras poly-insaturés des lipides du parenchyme hépatique est sensiblement la même chez le Rat normal ou chez l'animal porteur d'un hépatome, hépatome obtenu par ingestion d'un régime sans choline additionné d'un azoïque.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1827.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2446.

(<sup>3</sup>) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2144.

(<sup>4</sup>) *Arch. Sc. Physiologiques*, 5, 1952, p. 305.

(<sup>5</sup>) *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 464.

PHYSIOLOGIE. — *Possibilités expérimentales de ventriculotomies droites prolongées sous hypothermie à 19-20° combinée avec transfusion intraartérielle intermittente.* Note de MM. JEAN MALMEJAC, GEORGES NEVERRE, PIERRE PLANE et CLAUDE MALMEJAC, présentée par M. Léon Binet (<sup>1</sup>).

A une température centrale de 19-20°, des ventriculotomies droites ne doivent pas excéder une vingtaine de minutes pour être bien supportées chez le Chien. Une injection intermittente intracarotidienne de sang frais permet d'augmenter considérablement la durée des ventriculotomies et des arrêts circulatoires concomittents qui peuvent alors dépasser 40 mn.



Dans certaines conditions expérimentales (anesthésie à l'éther et respiration artificielle sous oxygène pur) le cœur, chez le Chien refroidi à 19-20°<sup>(2)</sup>, présente un rythme idioventriculaire extrêmement ralenti permettant la réalisation de ventriculotomies droites prolongées<sup>(3)</sup>. L'adrénaline, à dose physiologique, rétablit un rythme sinusal<sup>(4)</sup>. Le système nerveux résistant, à cette température, à de longs arrêts circulatoires, les conditions les plus favorables sont réunies pour des interventions intracardiaques<sup>(5)</sup>. Des chiens ou des singes ayant subi des ventriculotomies droites d'une durée de 8 à 12 mn ont repris leur activité 12 h après l'intervention; ils présentent, après quelques jours, des aptitudes cardiovasculaires et respiratoires normales, ce dont on juge par des épreuves fonctionnelles au caisson à dépression et sur tapis roulant<sup>(6)</sup>.

L'expérience montre toutefois qu'il est dangereux, dans ces conditions, de dépasser 20 à 22 mn d'ouverture de cœur<sup>(7)</sup>. Si la « reprise cardiaque » peut être encore assurée, grâce à l'apport d'adrénaline, après des délais plus longs, les centres nerveux, qui ont subi un arrêt circulatoire de plus de 30 mn, ne récupèrent pas toujours toutes leurs aptitudes fonctionnelles<sup>(8)</sup>. Le seuil limite à ne pas dépasser à 19-20° est, nous semble-t-il, atteint.

Nous avons donc tenté de prolonger la durée des ventriculotomies compatibles avec la survie de l'animal en combinant l'hypothermie à 19-20° avec un apport intermittent de sang frais<sup>(9)</sup>. Divers essais nous ont conduits à adopter la technique suivante : après 15, puis 25 et 35 mn d'ouverture du cœur droit, nous injectons chaque fois, chez un Chien de 10-12 kg, 50 à 60 ml de sang dans le bout cardiaque d'une carotide primitive, l'aorte étant clampée juste après l'origine de l'artère sous-clavière gauche et des garrots étant placés à la racine des deux membres antérieurs de l'animal. Le sang injecté aboutit ainsi à la circulation coronaire et à celle céphalique (la veine cave supérieure est déclampée pendant l'injection intra-artérielle et le sang qui parvient au cœur droit, largement ouvert, y est directement aspiré)<sup>(10)</sup>.

Le tonus du cœur augmente généralement après chaque injection. Les effets sur le système nerveux sont secondairement évidents, pendant et après le réchauffement de l'animal. Le Chien ainsi traité récupère, en effet, rapidement, malgré une ouverture de cœur droit de 30 à 35 mn et un arrêt circulatoire de 40 à 45 mn, ses différents réflexes. Après 12 à 15 h il se déplace, boit, prend volontiers du lait... puis s'alimente après 24 h. Les suites sont comparables à celles que nous avons décrites après des ventriculotomies n'excédant pas 10 à 15 mn chez des chiens refroidis à 19-20°, mais ne recevant pas d'apport de sang.

L'adjonction, à une hypothermie à 19-20°, d'une injection intermittente intracarotidienne de petites quantités de sang, de technique très facile,

permet de prolonger d'une manière importante la durée de ventriculotomies droites et de porter à plus de 40 mn l'arrêt circulatoire compatible avec la survie de l'animal <sup>(11)</sup>.

(<sup>1</sup>) Avec la collaboration de O. Margalle, aide-technique du C. N. R. S.

(<sup>2</sup>) J. MALMEJAC, *Bull. Acad. Méd.*, 140, 1956, p. 310.

(<sup>3</sup>) J. MALMEJAC et P. PLANE, *Bull. Acad. Méd.*, 140, 1956, p. 416.

(<sup>4</sup>) L'adrénaline en injection endoveineuse continue, à faible dose, joue un rôle capital pour assurer la restauration d'un rythme sinusal (J. MALMEJAC et P. PLANE, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 978; J. MALMEJAC et G. CHARDON, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 238).

(<sup>5</sup>) J. MALMEJAC, G. NEVERRE, P. PLANE, M. MONTERO et CL. MALMEJAC, *Press. Méd.*, 90, 1956, p. 2071.

(<sup>6</sup>) La valeur respective de ces épreuves a été étudiée au laboratoire par G. CHARDON et H. BOITEAU, *Réunion Soc. Biol.*, Alger, juin 1957.

(<sup>7</sup>) Nous entendons par « durée de l'ouverture du cœur » celle *effective* comptée à partir du moment où le ventricule est largement ouvert jusqu'à celui où va être réalisé le premier point de suture cardiaque. C'est en somme le « temps libre » pour une intervention intracardiaque.

(<sup>8</sup>) Seules les expériences complètes, avec intervention aseptique et conservation de l'animal, entrent ici en ligne de compte. Le cœur est, en fait, à 19-20°, un organe très résistant qu'il est possible de faire repartir, ou de défibriller par courant électrique le cas échéant, après des expériences prolongées. Mais de telles reprises « spectaculaires » peuvent n'être que passagères : elles ne préjugent en rien de l'état des centres nerveux ou de la possibilité d'accidents secondaires.

(<sup>9</sup>) Ce sang est prélevé sur un autre animal. La difficulté réside dans le fait que le citrate de soude déprime le cœur et que l'héparine est la source d'hémorragies secondaires graves. Nous avons adopté le prélèvement-réinjection sans adjonction d'anticoagulants.

(<sup>10</sup>) En fait, les quantités de sang aspirées dans le cœur droit sont au moins égales, sinon supérieures, à celles injectées.

(<sup>11</sup>) Des expériences sont en cours pour fixer les durées maximum de ventriculotomie droite compatibles avec la survie dans ces conditions expérimentales. Parmi les quatre derniers chiens opérés, qui sont tous en excellent état, trois ont eu leur cœur droit ouvert pendant 35 mn et le quatrième pendant 42 mn.

(Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine, Alger.)

PHYSIOLOGIE. — *Stimulation testiculaire du Serin des jardins par l'illumination artificielle, la gonadotrophine équine ou la thyroxine. La thyroxine semble agir de concert avec la fonction gonadotrope hypophysaire.* Note de M. LÉON VAUGIEN, présentée par M. Léon Binet.

Le Serin des jardins — *Serinus hortulanus* K —, couramment appelé Cini, se reproduit en avril, mai, juin et juillet. Au cours de cette période, la masse des testicules contrôlée par des chasses échelonnées varie entre 50 et 225 mg; les examens histologiques révèlent la présence de toute la lignée séminale. La gonade s'amenuise, en août, à quelques milligrammes; les

tubes, devenus étroits, sont revêtus d'une rangée de noyaux arrondis ou irréguliers. En hiver, les testicules des adultes, comme ceux des jeunes, ne sont pas tout à fait inactifs, ils s'accroissent un peu tandis que l'épithélium séminal s'enrichit en éléments spermatogoniaux ou végétatifs.

Dès le début de janvier, 34 Cinis, âgés de plus de six mois, furent éclairés 17 h par jour à l'aide d'un tube fluorescent blanc de 20 W (<sup>1</sup>). Les 13 sujets sacrifiés après 37 jours d'illumination atteignaient la maturité sexuelle : poids testiculaire moyen 104 mg (extrêmes : 58-185 mg); présence de spermatozoïdes dans les tubes fortement dilatés. Vers le dixième jour de traitement, les mâles avaient repris leur chant printanier et manifestaient leur instinct combatif en échangeant des coups de bec. A cette étape expérimentale, les testicules des témoins pesaient moins de 3 mg et étaient encore au repos.

Au 57<sup>e</sup> jour d'illumination, l'autopsie de 5 mâles indiquait la persistance de l'activité, mais chez les 7 sujets examinés en avril, après trois mois de traitement lumineux, les glandes génitales présentaient une nette régression (moyenne : 16 mg); elles pesaient moins de 5 mg chez les 3 mâles dont la mue post-nuptiale atteignait les 7, 8 et 9<sup>e</sup> rémiges primaires. La stimulation déclenchée par l'illumination est donc temporaire, elle conduit, comme pour d'autres nidicoles, à une « période réfractaire » de repos sexuel.

Le phénomène photosexuel suggère l'activation cyclique, par la lumière, de la fonction gonadotrope hypophysaire car, tant chez les jeunes impubères que chez les adultes revenus au repos, l'injection d'une gonadotrophine, la gonadotrophine sérique équine — 100 U. I. tous les 3 jours durant 18 jours — détermine la croissance des testicules et le développement de la lignée séminale. Il est à noter toutefois que les éléments séminaux sont notablement moins abondants lorsque les injections sont faites peu après l'involution saisonnière ou expérimentale; chez les jeunes, l'intensité de la réaction croît de l'automne au printemps.

Les injections de thyroxine — 100 µg tous les 4 jours durant 18 jours — n'entraînent pas la spermatogénèse des jeunes cinis en été et dans la première moitié de l'automne, *ni celle des adultes pendant la période réfractaire à la lumière*. Par contre, en hiver, alors que les mâles sont très réceptifs à l'éclairement artificiel, le traitement provoque une augmentation de près de 60 fois du poids des testicules et leur maturité (<sup>2</sup>). Ces résultats s'accordent avec ceux obtenus chez le Canard par M. Aron et J. Benoit (1934) et corroborent les données complémentaires que j'ai recueillies chez le Moineau domestique (1954).

Le réveil génital induit par la thyroxine paraît comporter l'association du mécanisme gonadostimulant. Cette présomption repose sur les faits suivants :

*a.* la thyroxine est inefficace durant la période d'insensibilité à la lumière, période qui implique l'inertie de la fonction gonadotrope hypophysaire et non celle des testicules puisqu'ils réagissent rapidement à l'apport d'une gonadotrophine étrangère.

*b.* la thyroxine est impuissante quand la fonction gonadotrope est suspendue par des injections de benzoate d'œstradiol <sup>(3)</sup>. Cette substance semble bien perturber la production des gonadotrophines hypophysaires sans supprimer la réactivité de la gonade, car si le Cini soumis à l'œstrogène ne répond pas à la lumière ou revient rapidement au repos, l'administration de gonadotrophine équine suscite encore chez lui l'apparition de spermatozoïdes après un délai de deux semaines environ (*r*). Il est à remarquer toutefois que la lignée séminale peut être appauvrie.

*Conclusions.* — 1. *Le Cini parcourt à l'état naturel un cycle reproducteur bien défini;*

2. *L'allongement de la durée du jour, en hiver, par un éclairage électrique provoque la maturité sexuelle de ce nidicole;*

3. *Après quelques mois d'activité, la gonade revient au repos : l'oiseau traverse une « période réfractaire » à l'illumination;*

4. *L'injection de gonadotrophine équine déclenche la spermatogénèse du jeune Cini impubère ou de l'adulte parvenu à la période réfractaire; la rapidité de la réaction est liée à l'état initial de l'épithélium séminal;*

5. *L'oiseau ne répond pas à la lumière s'il reçoit des injections de benzoate d'œstradiol, il peut néanmoins être réactivé par la gonadotrophine équine;*

6. *L'administration de thyroxine induit, en hiver, la spermatogénèse du Cini;*

7. *La thyroxine est inefficace si l'oiseau reçoit aussi des injections de benzoate d'œstradiol;*

8. *L'influence stimulante de la lumière paraît s'exercer par l'intermédiaire du complexe gonadotrope hypophysaire; le réveil génital dû à la thyroxine semble comporter la participation du mécanisme gonadostimulant dont l'action est suspendue par l'éclairement artificiel prolongé ou le benzoate d'œstradiol.*

(<sup>1</sup>) D'autres essais ont été réalisés à divers moments de l'année.

(<sup>2</sup>) La thyroxine provoque toujours la mue du plumage.

(<sup>3</sup>) Cinq injections de 75 µg de benzoate d'œstradiol furent administrés au cours d'une période de 36 jours, une tous les 8 jours. A partir du 18<sup>e</sup> jour, plusieurs mâles reçurent, en outre, soit six injections de 100 U.I. de gonadotrophine, une tous les 3 jours, soit cinq injections de 100 µg de thyroxine, une tous les 4 jours.

(<sup>4</sup>) J'ai obtenu des résultats analogues avec le Moineau domestique.



ENDOCRINOLOGIE. — *Influence des hormones sexuelles sur l'activité thyroïdienne de l'hypophyse.* Note de M. **PAUL DELOST** et M<sup>me</sup> **HÉLÈNE DELOST**, présentée par M. Robert Courrier.

L'activité thyroïdienne, mesurée par l'examen morphologique et les tests histophysiologiques chez le Campagnol des champs, castré et surrénalectomisé, ne paraît pas être modifiée d'une manière précise par les androgènes, les œstrogènes et la progestérone.

Bien que les relations entre la thyroïde et les glandes sexuelles aient fait l'objet de nombreux travaux, les résultats apparaissent extrêmement divergents. L'action de la castration et des hormones sexuelles sur le fonctionnement thyroïdien est variable en fonction de l'espèce animale et des techniques utilisées. Ces problèmes ont été discutés par R. Courrier et coll (<sup>1</sup>) et par M. de Visscher et C. Beckers (<sup>2</sup>), dans un mémoire et un rapport récents, où l'on trouvera une bibliographie complète. Nous étudions chez les rongeurs sauvages ces corrélations, ainsi que les rapports entre la thyroïde et la surrénale, en employant l'examen morphologique classique et les tests histophysiologiques, dont nous avons donné la description dans une publication antérieure (<sup>3</sup>). Il nous paraît important de faire remarquer que les méthodes histologiques, à notre avis, permettent d'apprécier avec précision, l'état de stimulation de l'épithélium thyroïdien par la thyroïdostimuline, mais ne doivent prétendre qu'à cette mesure de l'activité thyroïdienne; elles renseignent mal sur l'élaboration et la sécrétion des hormones thyroïdiennes qui sont du ressort des méthodes radioactives. Voici nos observations concernant l'action des androgènes, des œstrogènes et de la progestérone.

TECHNIQUES. — Les hormones sexuelles ont été injectées, chaque deux jours, à des doses variables et pendant une durée de traitement plus ou moins longue, chez des Campagnols des champs (*Microtus arvalis* P.) des deux sexes, préalablement castrés depuis un mois et surrénalectomisés. Les castrés-surrénalectomisés traités par les androgènes et les œstrogènes, ainsi que les témoins, ont reçu de l'acétate de désoxycorticostérone (DOCA) (cristallisé, 10 à 15 mg sous la peau tous les 10 jours); les animaux traités par la progestérone, qui permet une bonne survie après surrénalectomie, n'ont pas eu de DOCA. Chaque lot comporte 10 animaux.

RÉSULTATS. — 1° *Le propionate de testostérone.* — Chez le mâle nous avons injecté : 8 µg en 11 jours, 50 µg en 23 jours, 60 µg en 6 jours, 70 µg en 7 jours, 275 µg en 18 jours et 7 mg en 7 jours. La thyroïde de ces animaux est assez bien stimulée; l'androgène, quelle que soit la dose utilisée, ne paraît pas produire de modifications significatives par rapport aux témoins.

Chez la femelle, de fortes doses, 6 mg en 15 jours et 10 mg en 23 jours, déterminent au contraire une importante stimulation de l'épithélium thyroïdien, nettement supérieure à celle des témoins, comme en témoignent tous les tests histophysiologiques.

2° *L'œstradiol*. — Le benzoate d'œstradiol a été injecté chez le mâle aux doses suivantes : 120 µg en 12 jours, 500 µg en 23 jours, 700 µg en 16 jours, 740 µg en 25 jours et 5,3 mg en 8 jours. L'œstrogène ne paraît pas influencer notablement l'activité thyroïdienne. Toutefois, l'examen morphologique montre une faible stimulation avec les doses les moins élevées, alors qu'aux fortes doses correspond une importante stimulation; mais les différences apportées par les tests histophysiologiques ne sont pas vraiment significatives.

*Mesures des tests histophysiologiques chez quelques Campagnols des champs  
castrés-surrénalectomisés traités par les hormones sexuelles.*

Ces animaux sont maintenus en vie après surrénalectomie avec de la désoxycorticostérone, sauf ceux qui sont traités par la progestérone.

N° de l'animal.	Hormone.	Dose totale.	Durée (jours).	S P	C (%).	$\frac{d}{n}$	E (%).
Mâles :							
291.....	Témoin	—	8	7,76	3,75	1,64	69
342.....	—	—	11	5,31	5,97	1,74	72
300.....	—	—	30	4,18	4,18	1,33	67
565.....	OEstradiol	120 µg	12	2,13	10,70	1,47	63
570.....	—	700 µg	16	2,19	5,71	1,45	77
554.....	—	740 µg	25	6,06	1,38	0,93	80
668.....	Progestérone	11 mg	5	3,79	11,94	1,54	63
658.....	—	16 mg	9	4,23	12,60	1,36	66
652.....	—	17 mg	12	3,37	10,93	1,44	65
574.....	Testostérone	8 µg	11	2,89	7,13	1,62	66
536.....	—	70 µg	7	5,32	10,07	1,35	64
556.....	—	275 µg	18	4,66	2,52	1,44	68
Femelles :							
1008.....	Témoin	—	12	5,93	9,59	1,98	62
1011.....	—	—	26	2,12	10,36	1,61	67
1106.....	Progestérone	29,5 mg	19	5,01	11,58	1,37	65
1082.....	—	34,5 mg	23	4,64	7,00	1,16	72
1035.....	Testostérone	6 mg	15	5,52	2,09	1,11	84
1109.....	—	10 mg	23	5,19	5,64	1,06	78

S/P, rapport de la somme des surfaces de la plus grande section transversale de chaque lobe thyroïdien au poids de l'animal; C %, pourcentage de colloïde;  $d/n$ , rapport du diamètre moyen au nombre moyen de cellules des follicules; E %, pourcentage d'épithélium.

3° *La progestérone*. — L'état de stimulation de l'épithélium thyroïdien du mâle traité par la progestérone aux doses de 5 et 11 mg en 10 jours, 16 mg en 9 jours et 17 mg en 12 jours, est voisin de celui des témoins.

Il en est de même chez la femelle, bien que les doses employées soient plus élevées : 29,5 mg en 19 jours et 34,5 mg en 23 jours. La colloïde est plus abondante chez le mâle; chez la femelle, le rapport  $d/n$  indique une activité mitotique plus importante; mais les modifications des autres tests ne sont pas significatives.

4° *Association cortisone-testostérone*. — L'action de ces deux hormones, injectées en même temps, pendant 9 jours (18,5 mg de cortisone et 9 mg de testostérone) a été étudiée chez la femelle normale. Nous avons montré précédemment que la cortisone produisait une forte stimulation de l'épithélium thyroïdien <sup>(1)</sup>. La testostérone ne modifie pas cette hyperactivité thyroïdienne due à la cortisone.

CONCLUSION. — Aux doses utilisées, chez l'animal castré-surrénalectomisé, et mise à part l'hyperactivité thyroïdienne produite par la testostérone chez la femelle, qui demanderait à être confirmée, les androgènes, les œstrogènes et la progestérone ne paraissent pas modifier l'activité thyroïdienne de l'hypophyse; en particulier nos observations ne sont pas en faveur d'une action inhibitrice des œstrogènes. Ces faits confirment les résultats obtenus par R. Courrier et coll. chez le rat <sup>(1)</sup>.

<sup>(1)</sup> R. COURRIER, F. MOREL, L. ZIZINE et A. PSYCHOYOS, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 217.

<sup>(2)</sup> *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 439.

<sup>(3)</sup> *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 128.

<sup>(4)</sup> *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2967.

ENDOCRINOLOGIE. — *Répercussions de lésions hypothalamiques sur le conditionnement génital du Canard domestique*. Note de M. IVAN ASSENMACHER, présentée par M. Robert Courrier.

Une lésion importante de la région supraoptique et paraventriculaire a entraîné une rapide atrophie génitale, qui rappelle celle qui suit une hypophysectomie. Dans tous les cas observés, la zone spéciale, des contacts neuro- et neurosécréto-vasculaires avec le système porte, de l'éminence médiane est pratiquement dépourvue de neurosécrétat AF-positif. Ce neurosécrétat semble lié aux régulations hypothalamo-gonadotropes.

L'éminence médiane de la neurohypophyse des Oiseaux présente, comme celle des Mammifères, la particularité d'une liaison intime entre les fibres nerveuses et neurosécrétoires du faisceau hypothalamo-posthypophysaire et les vaisseaux portes préhypophysaires. Par contre, tandis que chez les Mammifères (à l'exception des Cétacés) les veines portes descendent vers la préhypophyse dans l'intimité de la tige infundibulaire, c'est-à-dire des éléments nerveux du faisceau hypothalamo-hypophysaire, ces deux éléments sont séparés, chez les Oiseaux, par une expansion des espaces

sous-arachnoïdiens (Benoit et Assenmacher, 1951; Assenmacher, 1951). Nous avons exploité cette particularité anatomique pour sectionner électivement, chez le Canard, soit les veines portes hypophysaires, soit les fibres nerveuses du faisceau hypothalamo-hypophysaire, afin d'étudier l'importance respective de ces deux éléments dans le contrôle hypothalamique de la fonction gonadotrope préhypophysaire. Les premiers résultats de nos interventions furent exposés ici-même <sup>(1)</sup>. Nous avons constaté que l'intégrité de deux régions est nécessaire au conditionnement gonadotrope de la préhypophyse : 1° l'éminence médiane, et en particulier la « zone spéciale » de l'éminence médiane, au niveau de laquelle le réseau capillaire du système porte hypophysaire entre en contact intime avec les fibres neurosécrétoires d'origine hypothalamique; 2° les veines portes hypophysaires. Au contraire, une interruption du faisceau hypothalamo-posthypophysaire au-dessous du carrefour neurovasculaire de l'éminence médiane n'affecte aucunement la fonction gonadotrope.

Partant de ces constatations, il était intéressant de rechercher les répercussions sur le conditionnement génital de lésions hypothalamiques, et plus particulièrement de lésions de la région supraoptique et paraventriculaire qui élabore le neurosécrétat CHP- et AF-positif <sup>(2)</sup> de la neurohypophyse. Ce neurosécrétat, qui semble être le substrat des hormones hypothalamo-posthypophysaires, la vasopressine et l'ocytocine, semble être lié également, selon nos précédentes observations, à la régulation de la fonction gonadotrope préhypophysaire.

Dans une première expérience, six Canards mâles de race Pékin, jeunes adultes, subirent au printemps, c'est-à-dire à l'époque de leur plein développement génital, l'opération suivante : éviscération totale de l'orbite droit, abord de la région supraoptique de l'hypothalamus par trépanation du fond de l'orbite à la fraise de dentiste, au-dessus et en arrière du nerf optique et incision des méninges à l'aide d'un scapel très fin. Incision du 3<sup>e</sup> ventricule par le récessus préoptique. Destruction limitée de la région supraoptique à l'aide d'un microscalpel sous contrôle de la vue au moyen d'une loupe binoculaire sous un grossissement de 10 x. Dans un cas, une lame de sclérotique fut placée à l'endroit de la lésion. Ces animaux furent sacrifiés à l'automne, après un mois d'éclairement artificiel.

L'examen des *régions hypothalamo-hypophysaires*, coupées en série et colorées par la fuchsine aldéhydique et par le Bodian, montre une lésion peu étendue des noyaux supraoptiques (rappelons que, chez les Oiseaux, ces noyaux présentent de nombreux prolongements, notamment vers l'arrière, jusqu'aux noyaux paraventriculaires). Les cellules non lésées des noyaux supraoptiques, comme celles des noyaux paraventriculaires, sont particulièrement riches en granulations neurosécrétoires. De même, la *pars nervosa*, qui est cependant réduite de volume, et l'*éminence médiane*

dans sa couche superficielle des contacts neurovasculaires avec le système porte hypophysaire, présentent une densité particulièrement grande de granulations neurosécrétoires AF-positives. Le parenchyme de la *pars distalis* présente les signes histologiques d'une grande activité. Les cellules sont volumineuses et riches en granulations acidophiles et basophiles. Le *conditionnement génital* de ces animaux est complet et leurs testicules sont volumineux et très actifs (poids des deux testicules des six sujets à l'autopsie : 53,4, 60,3, 63,7, 69,2, 77,2, 87,5 g).

Dans une deuxième expérience, cinq Canards mâles de race Pékin, jeunes adultes, subirent au printemps une opération conduite de façon analogue à la première, mais comportant une lésion hypothalamique plus importante. Chez deux sujets (n<sup>os</sup> 2132 et 2138), elle fut effectuée à l'aide d'un microscalpel, mais opérant plus profondément dans le tissu nerveux. Une lame de sclérotique plus importante que celle de l'expérience précédente fut placée au lieu de la lésion pour empêcher la régénération des fibres sectionnées. Trois autres sujets (n<sup>os</sup> 2136, 2141, 2143) subirent une lésion importante de la même région par électrocoagulation. L'un de ces sujets décéda 15 jours après l'intervention (n<sup>o</sup> 2132); la région hypothalamique opérée ne put être observée histologiquement. Les quatre autres sujets furent sacrifiés 15 jours (n<sup>os</sup> 2138, 2141) et un mois (n<sup>os</sup> 2136, 2143) après l'intervention.

Les *testicules* des cinq animaux avaient subi une fonte régressive prononcée rappelant celle qui suit une hypophysectomie (poids des deux testicules des cinq sujets à l'autopsie : 0,69, 0,86, 0,90, 0,90, 1,0 g). Leur examen histologique révèle une régression complète de la lignée séminale et du tissu interstitiel. L'examen des coupes sériées de la *région hypothalamo-hypophysaire* des sujets n<sup>os</sup> 2136, 2138, 2141 et 2143, colorées alternativement à l'AF et au Bodian, montre une lésion importante de l'hypothalamus antérieur, qui s'étend des deux noyaux supraoptiques (avec une prédominance des noyaux gauches, qui s'explique par la voie d'abord de l'hypothalamus) à la portion antérieure des noyaux paraventriculaires. Vers le haut, cette lésion s'étend jusqu'à l'angulation des tractus septomésencéphaliques, et vers le bas, jusqu'à la décussation supraoptique dorsale, dont certaines fibres sont détruites également. La *pars nervosa* est un peu réduite de volume, mais très riche en fibres neurosécrétoires AF-positives, de même que la couche profonde de l'éminence médiane. Par contre, la « zone spéciale » de l'éminence médiane, des contacts neuro- et neurosécréto-vasculaires avec le système porte, présente un aspect très particulier. Les coupes colorées au Bodian permettent de voir des « anses nerveuses », sans qu'il soit possible de préciser leur pourcentage par rapport à la normale ni leur état physiologique. Et pourtant cette région, habituellement si riche en neurosécrétat AF-positif, s'en trouve

pratiquement complètement dépourvue. Les quelques rares grains, assez épais qui y subsistent, rappellent par leur aspect et par leur dissémination, ceux qu'on trouve dans la *pars nervosa* de sujets ayant subi une section de la tige infundibulaire. Le parenchyme de la *pars distalis* est largement dégranulé, surtout en ce qui concerne les cellules basophiles; les cellules sont petites, bien vivantes mais apparemment peu actives.

En définitive, nous observons que :

1° Une lésion importante de la région supraoptique et paraventriculaire entraîne rapidement une atrophie génitale analogue à celle qui suit une hypophysectomie. Biggart et Alexander (1939) ont observé également, chez le Chien, une atrophie génitale à la suite de lésions de la région supraoptique. Flerko (1957) situe dans cette région un centre responsable de la régulation de FSH chez le Rat, tandis que Hillarp (1949) et Greer (1951) décrivent, chez le Rat, entre les noyaux paraventriculaires et supraoptiques, un centre régulateur de LH;

2° Dans tous les cas où une telle lésion a entraîné une atrophie génitale, la « zone spéciale » des contacts neurovasculaires de l'éminence médiane était pratiquement dépourvue de neurosécrétat AF-positif. Nous rejoignons ici les observations que nous avons faites après d'autres interventions dans la région hypothalamo-hypophysaire (lésions hautes de l'éminence médiane, section de la tige infundibulaire, section des veines portes). Nous voyions en effet une atrophie génitale liée toujours, soit à une dégénérescence de l'éminence médiane et à la disparition du neurosécrétat, qui est normalement au contact des vaisseaux portes hypophysaires, soit à l'interposition d'un obstacle mécanique entre une éminence médiane normale et le système porte hypophysaire. Tout se passe comme si ce neurosécrétat AF-positif était un élément important du mécanisme du contrôle hypothalamo-préhypophysaire.

(<sup>1</sup>) J. BENOIT et I. ASSENMACHER, *Comptes rendus*, 233, 1952, p. 1547; I. ASSENMACHER et J. BENOIT, *ibid.*, 236, 1953, p. 133; 236, 1953, p. 2002; 242, 1956, p. 2986.

(<sup>2</sup>) C'est-à-dire révélés par les colorations histologiques à la chrome-hématoxyline-phloxine et à la fuchsine paralaldéhydique.

(Laboratoire d'Histophysiologie, Collège de France.)

NUTRITION. — *Étude des effets comparés de l'érythromycine et de la levure sur la croissance et la rétention azotée du Rat blanc.* Note (\*) de MM. ALAIN RERAT, JEAN ABRAHAM, M<sup>lle</sup> ODETTE CHAMPIGNY et M. RAYMOND JACQUOT, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Un régime à base de céréales et d'arachide est valorisé soit par l'érythromycine, soit par la levure; mais le mécanisme d'action des deux substances est différent. Avec la levure, la rétention azotée varie parallèlement au gain de poids, alors qu'avec l'antibiotique il y a diminution de la première par rapport au second.

Des publications antérieures avaient montré que l'influence favorable de la chlorotétracycline sur la croissance pondérale du Rat blanc ne pouvait s'expliquer ni par une meilleure utilisation digestive, ni par une protéinogénèse accrue, le bénéfice pondéral provoqué par cet antibiotique étant essentiellement le fait d'un engraissement précoce <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>. Il nous a semblé intéressant de rechercher s'il en était de même pour un nouvel antibiotique extrait des cultures de *Streptomyces erythreus*, l'érythromycine. Le problème qui se posait était double : d'une part, savoir si cet antibiotique possédait une action sur la croissance du Rat et, dans l'affirmative, en analyser les modalités; d'autre part, comparer les effets de l'antibiotique à ceux de la levure sèche considérée comme source d'acides aminés et de vitamines. L'objectif de ces investigations intéressait donc à la fois la recherche nutritionnelle et la pratique zootechnique.

*Conditions expérimentales et régimes.* — L'expérience a porté sur des Rats blancs pris au sevrage et répartis en quatre lots de neuf sujets. L'action de l'érythromycine a été étudiée avec deux types de régime réalisant le même apport protidique (12,8 % environ), mais assez différents quant à l'équilibre des aminoacides selon la présence ou l'absence de levure. La composition de ces régimes se trouve dans le tableau I.

TABLEAU I. — Composition des régimes en pour-cent.

	Lots.			
	A.	B.	C.	D.
Farine entière d'orge.....	38	38	38	38
» blanche de blé.....	40	40	40	40
» de luzerne.....	5	5	5	5
Huile d'arachide.....	5	5	5	5
Mélange salin.....	2	2	2	2
Carbonate de calcium.....	1	1	1	1
Mélange vitaminique.....	1	1	1	1
Farine d'arachide.....	8	8	5	5
Levure sèche.....	—	—	3	3
Erythromycine.....	—	0,005	—	0,005

Ces régimes étaient alloués *ad libitum*. L'expérience a duré 53 jours.

*Croissance pondérale.* — Le tableau II résume l'ensemble des résultats relatifs à la vitesse de croissance et à l'indice de consommation.

TABLEAU II.

	Lots.			
	A.	B.	C.	D.
Gain de poids moyen par rat (g).....	87,6	117,5	106	126,6
» » » par jour (g).....	1,65	2,22	2	2,39
» » » par gramme de protides (g).....	1,39	1,58	1,53	1,69
Indice de consommation.....	5,57	4,91	5,12	4,62



L'érythromycine présente une action importante sur le développement pondéral du Rat blanc, action d'autant plus marquée que le régime est plus déséquilibré et provoque une croissance plus lente. C'est ainsi qu'il y a une différence de 34 % entre les lots A et B, alors que le bénéfice n'atteint que 19 % avec une ration plus efficace (comparer les lots C et D). Cependant, c'est dans ce dernier lot qu'on note les meilleures performances. Cette observation montre à nouveau la différence qui existe entre l'efficacité relative des antibiotiques et le rendement zootechnique. Si l'on considère le régime A comme la ration de base, on voit qu'il est valorisé à la fois par l'érythromycine (lot B) et par la levure (lot C) et que les deux substances ont un effet additif (lot D) analogue à celui que nous avons déjà décrit pour l'auréomycine et la lysine (<sup>4</sup>). Dans cet essai, l'érythromycine et la levure agissent donc toutes deux comme « facteurs de croissance », mais selon un mécanisme très différent, comme le montre l'étude des bilans azotés.

*Bilans azotés.* — La mesure du bilan azoté a été poursuivie sur trois animaux de chaque lot, expérimentés par roulement. Les coefficients relatifs, tels que le bilan, le coefficient d'utilisation digestive, le coefficient de rétention azotée ne montrent aucune différence importante entre les quatre lots. Tout au plus, doit-on noter une légère supériorité (8 %) des coefficients de rétention pour les lots C et D qui reçoivent de la levure. Le bénéfice pondéral dû à l'ingestion d'antibiotique n'est donc pas le fait d'une meilleure digestibilité, ni d'une rétention d'azote plus élevée. Plutôt que de s'arrêter à ces coefficients relatifs, il semble plus intéressant de comparer le gain de poids vif et la rétention nette d'azote, ce qui permet de calculer la part que représente le tissu protéique dans l'augmentation de poids. Les résultats de ce calcul se trouvent ci-dessous :

TABLEAU III.

	Lots.			
	A.	B.	C.	D.
Gain de poids total (3 rats).....	140	189	160	215
N retenu total en mg (3 rats).....	4923	6063	5508	6827
N retenu par 10 g de gain de poids (mg).....	351	321	344	317
Tissu protéique ( $N \times 6,25 \times 3,7$ ) formé par 10 g de gain de poids.....	8,1	7,4	8,0	7,3

Dans les lots sans antibiotique (lots A et C), la formation de tissu protéique représente 80 % du gain de poids vif. Dans les lots avec érythromycine, ce pourcentage tombe à 73 %. Le bénéfice pondéral provoqué par l'érythromycine ne peut donc être attribué à une protéinogenèse plus intense. Les analyses de carcasse en cours nous diront si la différence, trouvée dans les lots B et D, entre le gain de poids et la masse musculaire



formée, correspond bien aux lipides comme ce fut le cas lors de nos essais avec l'auromycine.

En bref, l'érythromycine et la levure augmentent toutes deux la valeur de croissance d'un régime à base de céréales et d'arachide. Mais, alors que la levure détermine une croissance active portant sur le tissu protéique, on observe avec l'érythromycine une disjonction entre le gain de poids vif et la protéinogénèse. Dans le premier cas, il s'agit d'une « supplémentation » *sensu stricto* portant sur l'équilibre des aminoacides; dans le second, on enregistre un épiphénomène qui, à première vue, semble correspondre à un engraissement précoce. On comprend dès lors que les effets de la levure et de l'antibiotique soient additifs.

Du point de vue pratique, l'érythromycine semble être une nouvelle « substance auxiliaire » de l'alimentation plus efficace que les antibiotiques utilisés jusqu'à ce jour. Elle mérite donc de retenir l'attention des zootechniciens.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(<sup>1</sup>) C. CALET, A. RERAT et R. JACQUOT, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1071.

(<sup>2</sup>) C. CALET et R. JACQUOT, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1370.

(<sup>3</sup>) C. CALET et A. RERAT, *Ann. Zootechn.*, 5, 1956, p. 5-59 et 111-160.

(<sup>4</sup>) A. RERAT et R. JACQUOT, *Ann. Nutrit. Alim.*, 11, 1957, p. 25-26.

CYTOLOGIE. — *Étude au microscope électronique des synapses des cellules visuelles chez le têtard d'Alytes obstetricans*. Note de M<sup>lle</sup> NINA CARASSO, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude des relations synaptiques existant, dans la rétine des Vertébrés, entre cellules visuelles et cellules bipolaires a déjà fait l'objet de nombreux travaux : Sjöstrand, le premier (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>), étudia, chez le Cobaye les modalités selon lesquelles s'effectue cette connexion, et montra que les expansions dendritiques des cellules bipolaires pénètrent sous forme de digitations à l'intérieur même du sphérule terminal des cellules visuelles. Il mit en évidence également, à l'intérieur de ce sphérule, des granules osmiophiles. Ceux-ci furent observés par la suite par de Robertis (<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>) qui, étudiant cette synapse chez le Lapin, en donne un schéma analogue à celui de Sjöstrand et assimile les granules aux vésicules synaptiques décrites par ailleurs au niveau des synapses centrales et périphériques.

Chez le têtard du Crapaud *Alytes obstetricans*, le prolongement proximal des cellules visuelles, cônes, doubles cônes et bâtonnets, est relativement volumineux et constitue de ce fait un matériel particulièrement favorable pour l'étude de la jonction avec les cellules bipolaires. Les caractères généraux de cette synapse sont pour la plupart analogues à ceux décrits

jusqu'ici dans les rétines de Mammifères. Comme dans celles-ci, la *membrane synaptique* comprend deux feuillets qui s'affrontent. Le feuillet externe, ou *membrane présynaptique*, appartient au sphérule terminal du photorécepteur, déprimé par la digitation de la cellule bipolaire qui y pénètre. Le feuillet interne est constitué par la membrane bordant le dendrite de la cellule bipolaire (*membrane postsynaptique*). La distance séparant ces deux membranes est de l'ordre de 100 Å.

Diverses formations peuvent être observées dans le cytoplasme du sphérule terminal des photorécepteurs (*cytoplasme présynaptique*) : ce sont d'abord des vésicules de forme sphérique ou ellipsoïdale, *vésicules synaptiques*, analogues à celles décrites chez les Mammifères <sup>(3)</sup>, <sup>(5)</sup>; on observe également, dans ce cytoplasme, des *formations allongées*, très fortement osmiophiles (*fig. 1 à 5, r*), que de Robertis interprète, chez le Lapin comme, étant des expansions de la membrane présynaptique. Les vésicules osmiophiles sont toujours nombreuses à leur proche voisinage.

La *portion postsynaptique*, c'est-à-dire celle appartenant aux dendrites des cellules bipolaires, est toujours très faiblement osmiophile et contraste fortement de ce fait avec la portion présynaptique. On n'y observe pas de vésicules comparables à celles que l'on trouve dans le cytoplasme présynaptique. Notons que la fixation de cette partie de la synapse par l'acide osmique est rarement satisfaisante, si l'on en juge par l'état du chondriome qui s'y trouve (*voir* en particulier la microg. 3, *pl. I*, en bas).

Outre ces caractères, communs à toutes les synapses de cellules visuelles étudiées jusqu'ici, on observe, chez le têtard d'*Alytes obstetricans*, certaines particularités que nous décrirons à présent.

En premier lieu, les *formations allongées osmiophiles du cytoplasme présynaptique* auxquelles nous venons de faire allusion sont beaucoup plus développées chez l'Alyte que chez les Mammifères, et ce matériel se prête bien, de ce fait, à leur étude.

La *longueur* affectée par ces formations peut être considérable et va jusqu'à dépasser 4 µ sur les coupes minces que nous avons observées; ce fait amène à penser qu'il s'agit là de *rubans* et non de formations filamenteuses. Les rubans osmiophiles peuvent être observés à n'importe quel niveau du sphérule terminal des photorécepteurs, et il n'est pas rare de les voir remonter jusqu'au noyau. Souvent, plusieurs rubans se trouvent alignés parallèlement les uns aux autres, séparés par une rangée régulière de vésicules synaptiques (microgr. 1 et 3, *pl. I*).

Ces formations sont en rapports étroits avec la membrane présynaptique et avec les vésicules synaptiques :

1° *Rapports avec la membrane présynaptique.* — Entre la partie proximale des rubans et la membrane présynaptique existent des rapports de *voisinage immédiat*, mais nous n'avons jamais observé jusqu'ici, sur ce matériel,

*de continuité* avec la membrane présynaptique : les rubans paraissent déprimer la membrane présynaptique en des sortes de gouttières dont ils occupent l'axe. Cette disposition apparaît bien sur la micrographie 5, *pl.* II. On observe également, sur ce cliché, que, dans les régions où la membrane présynaptique est déprimée par les rubans, son osmiophilie est accrue. De même, le cytoplasme présynaptique, au voisinage des rubans, est plus osmiophile que dans le reste du sphérule terminal du photorécepteur (microgr. 4 et 5, *pl.* II en particulier).

2° *Rapports avec les vésicules synaptiques.* — Dans le cytoplasme présynaptique se trouvent réparties, ainsi que nous l'avons déjà indiqué, de nombreuses vésicules synaptiques de forme sphérique ou ovale. Leurs dimensions, chez l'Alyte, varient entre 400 et 500 Å. On trouve également, dans ce cytoplasme, des granulations osmiophiles dont il est difficile de savoir s'il existe entre elles et les vésicules synaptiques des rapports de filiation. La densité de répartition des vésicules synaptiques, dans le cytoplasme présynaptique, est variable. Il ne semble pas y avoir, chez l'Alyte, de polarisation de ces vésicules par la membrane présynaptique. Par contre, ces vésicules sont toujours *nombreuses tout au long des rubans osmiophiles* qu'elles bordent régulièrement sur tout leur parcours.

Les vésicules se trouvant au contact des rubans ont des contours plus osmiophiles que celles du cytoplasme présynaptique environnant. Leur osmiophilie propre semble également supérieure à celle des autres vésicules. Ces propriétés apparaissent bien sur les différentes micrographies : dans la micrographie 3, planche I, on voit que les vésicules synaptiques, rares dans le cytoplasme présynaptique, sont au contraire nombreuses et nettes autour des quatre rubans osmiophiles qu'elles bordent de rangées régulières. Dans la micrographie 4 de la planche II, l'osmiophilie accrue des contours et du contenu des vésicules synaptiques bordant les rubans apparaît nettement : ces vésicules sont, sur la micrographie, plus sombres que les vésicules du cytoplasme présynaptique environnant.

*En conclusion*, on remarquera tout d'abord l'analogie existant entre la synapse que nous venons de décrire et celles précédemment observées dans les rétines d'autres Vertébrés et en particulier de Mammifères : même type de synapse à *caractère intracellulaire*, dans laquelle les digitations dendritiques des cellules bipolaires pénètrent dans le cytoplasme même du sphérule terminal des cellules visuelles; *membrane synaptique* également constituée par l'affrontement des deux membranes pré- et postsynaptique; cytoplasme présynaptique contenant des *vésicules synaptiques* analogues à celles observées au niveau des synapses centrales et périphériques. La jonction entre cellules visuelles et cellules bipolaires semble donc se faire selon un mode très constant chez tous les Vertébrés.

L'Alyte constitue cependant un matériel particulièrement favorable



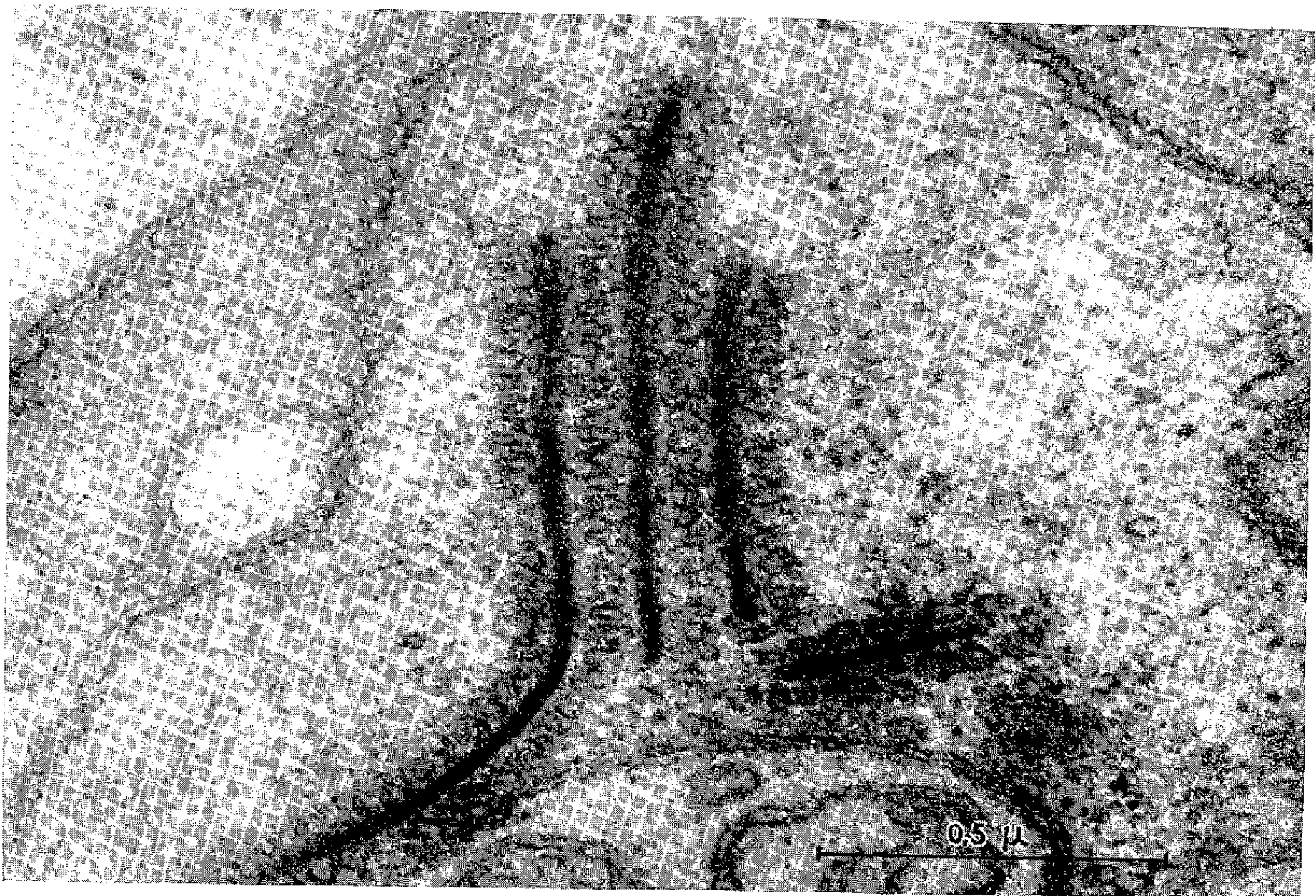
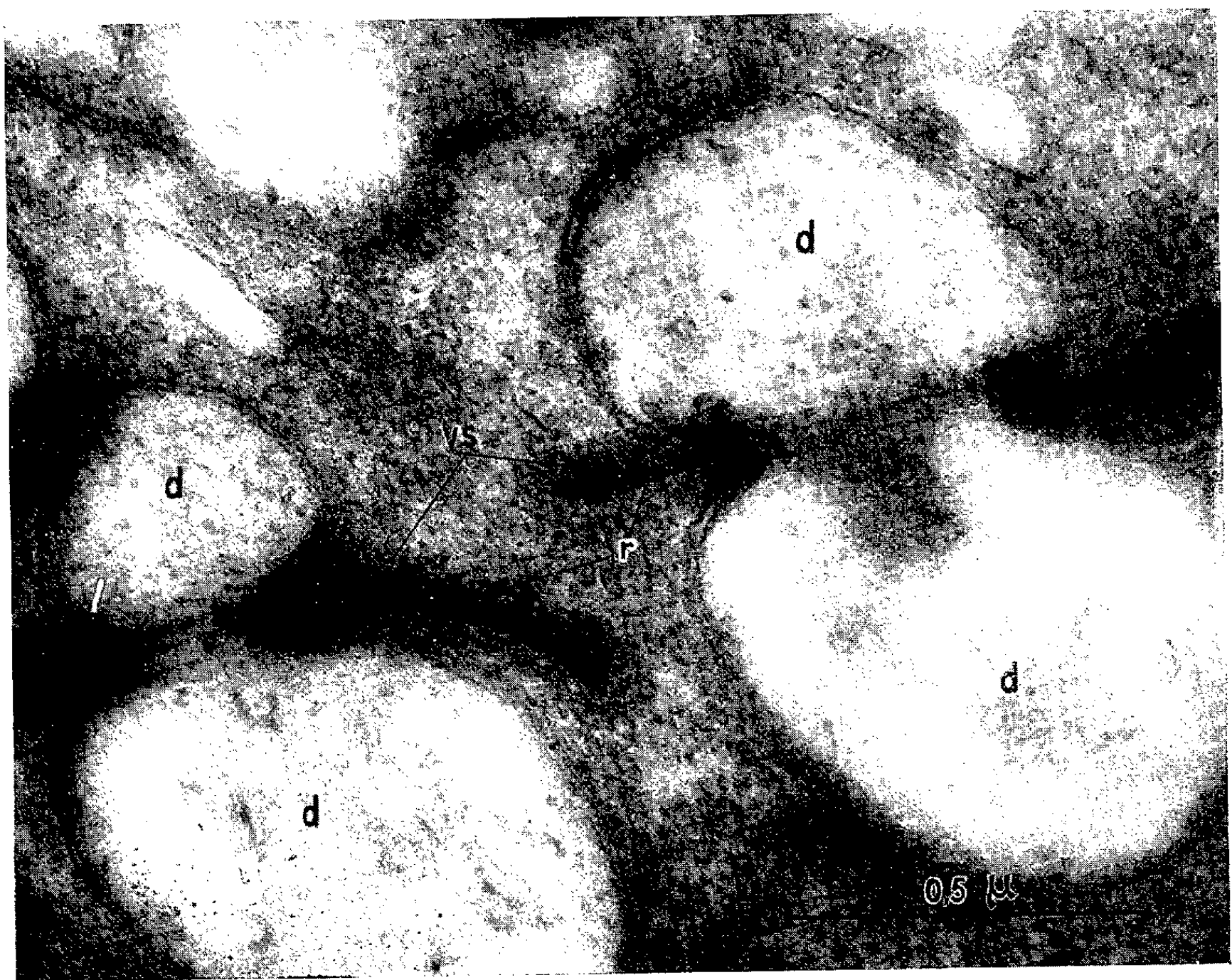
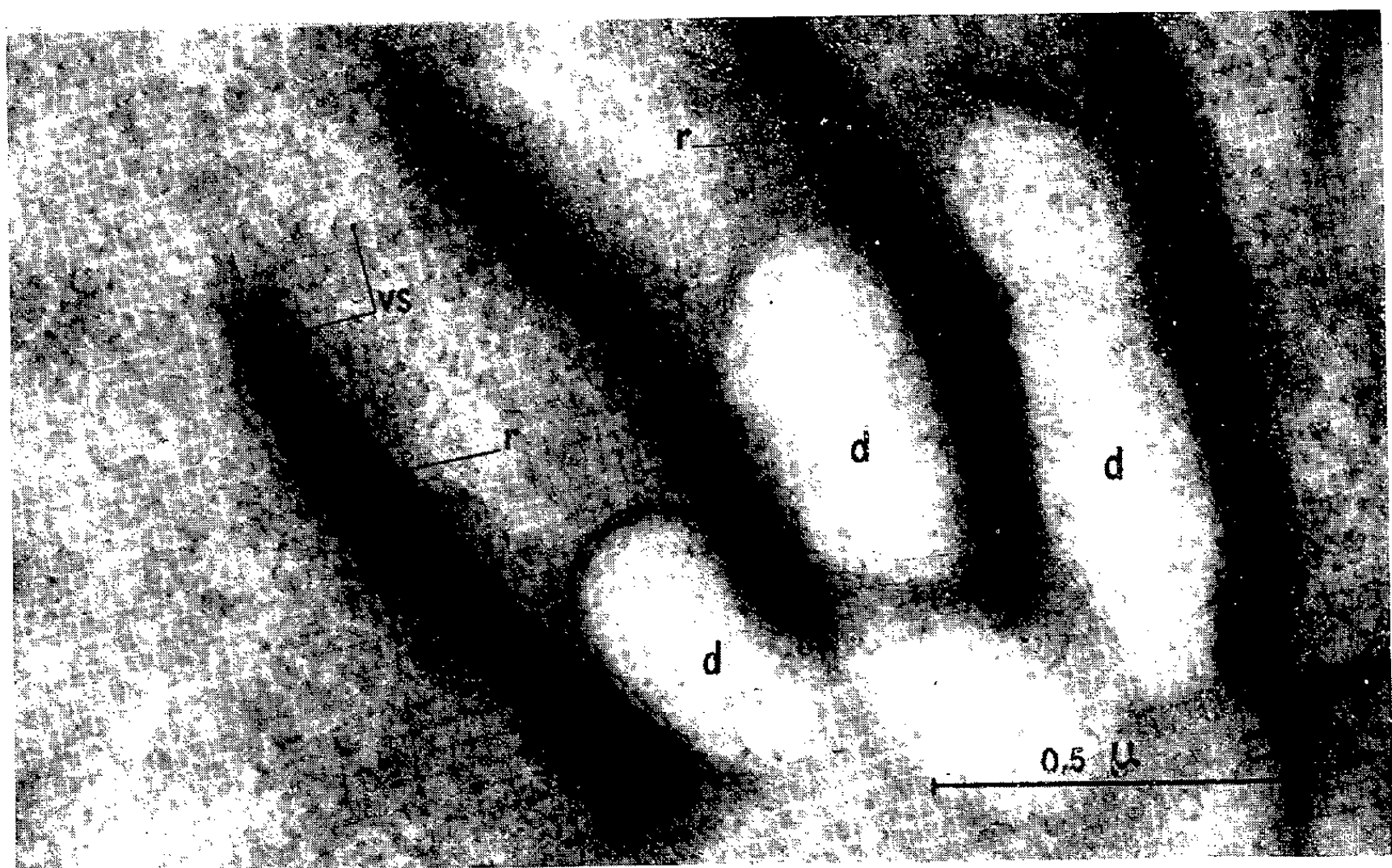




PLANCHE II.



pour l'étude de cette jonction. La belle taille et la netteté des structures permettent de bien préciser leurs rapports réciproques.

Les *rubans osmiophiles*, en particulier, atteignent ici un degré de développement jamais observé ailleurs. Leur surface est donc considérable. On les observe le plus souvent au proche voisinage des membranes présynaptiques, mais la grande netteté de ces rubans chez l'Alyte permet de préciser qu'ils ne contractent jamais de rapports de continuité avec cette membrane, mais seulement des rapports de voisinage immédiat.

Les *vésicules synaptiques*, d'après nos clichés, ne semblent pas polarisés par la membrane présynaptique. Par contre, et même lorsque ces vésicules sont rares dans le cytoplasme présynaptique, elles sont toujours nombreuses tout au long des rubans osmiophiles qu'elles bordent de rangées régulières. Il faut souligner également que les vésicules bordant les rubans sont plus fortement osmiophiles et apparaissent de ce fait plus nettement que les autres.

## EXPLICATION DES PLANCHES.

## PLANCHE I.

Microgr. 1 et 2. — Coupes obliques de sphérules terminaux de cellules visuelles d'*Alytes obstetricans*. Autour des rubans osmiophiles *r* sont alignées des vésicules synaptiques *vs*. Deux des trois rubans figurant sur la micrographie 1 ont été intéressés par la coupe mince sur une longueur de plusieurs microns. *d*, dendrites de cellule bipolaire ( $1 \times 30\ 000$ ;  $2 \times 32\ 000$ .)

Microgr. 3. — Coupe oblique d'un sphérule terminal de cellule visuelle. Au voisinage du dendrite *d* de la cellule bipolaire s'observent quatre rubans bordés par des rangées régulières de vésicules synaptiques, à contour très osmiophile. Le cytoplasme présynaptique est par ailleurs pauvre en vésicules synaptiques. ( $\times 80\ 000$ .)

## PLANCHE II.

Microgr. 4 et 5. — Coupes de sphérules terminaux de cellules visuelles montrant les rapports existant entre rubans osmiophiles, vésicules synaptiques, et membrane présynaptique. Sur la micrographie 5, on voit les rubans déprimer la membrane présynaptique, sans cependant contracter avec elle des rapports de continuité. ( $4 \times 60\ 000$ ;  $5 \times 80\ 000$ .)

Fixations au tétr oxyde d'osmium tamponné selon Palade, microscope électronique RCA EMU 3A et 3B.

(<sup>1</sup>) F. S. SJÖSTRAND, *J. Appl. Phys.*, **24**, 1953, p. 1422.

(<sup>2</sup>) F. S. SJÖSTRAND, *Z. Wissensch. Mikr. und mikr. Techn.*, **62**, 1954, p. 65-86, fig. 8.

(<sup>3</sup>) F. S. SJÖSTRAND, *Intern. Rev. Cytol.*, **5**, 1956, p. 506-509.

(<sup>4</sup>) E. DE ROBERTIS, *Acta neurologica Latinoamericana*, **1**, 1955.

(<sup>5</sup>) E. DE ROBERTIS et C. M. FRANCHI, *J. Biophys. and Biochem. Cytol.*, **2**, n° 3, 1956, p. 307-317.

ENTOMOLOGIE. — *Note sur la biologie et la morphologie larvaire de Bathysciola schiödtei grandis F.* Note de M<sup>me</sup> SYLVIE DELEURANCE, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

*Bathysciola schiödtei grandis F.*, espèce muscicole, que l'on trouve aussi à l'entrée des grottes, présente une biologie dont la comparaison à celle des

Bathysciinæ cavernicoles aide à reconnaître l'évolution du développement larvaire parmi les genres cavernicoles de cette sous-famille. L'anatomie externe, en outre, fournit des indications sur l'évolution morphologique des larves et sur leur systématique.

1. *Biologie*. — A 10° C, suivant des techniques déjà décrites, nous obtenons les résultats suivants :

L'œuf oligolécithe, pondue au rythme de 8 à 10 par mois, donne naissance à une petite larve, très vive, qui s'alimente abondamment pendant les 10 à 15 premiers jours. Puis, elle construit une logette (logette de mue) où elle demeure 10 à 15 jours, au terme desquels elle subit sa première mue et mène à nouveau une vie libre. Le premier stade dure ainsi 20 à 30 jours. Notons que la larve ne quitte sa logette que 3 à 4 jours après la mue. Le deuxième stade (15 à 30 jours) comprend encore deux périodes : la première, de croissance, de 8 à 15 jours (vie libre et alimentation), la seconde de claustration, dans une deuxième logette (de mue) de 8 à 15 jours.

Le troisième stade (100 à 200 jours) comporte 10 à 20 jours de vie libre avec alimentation, 30 à 60 jours de vie libre sans alimentation puis 60 à 120 jours de claustration dans une troisième logette (logette nymphale).

La vie nymphale dure 50 à 60 jours.

Si on compare ce cycle à ceux que nous avons obtenus chez les Bathysciitæ cavernicoles (*Speonomus infernus* D., *S. delarouzei* F., *longicornis* S., *S. pyrenaeus* L., *S. piochardi* Ab., *S. stygius* D., *S. diecki* S., *S. abeillei* S.; *Antrocharis querilhaci* L.; *Bathysciella jeanneli* Ab.; *Diaprysus serullazi* P., *Troglodromus bucheti gaveti* S. C. D. et *Isereus serullazi* F.), on constate que :

1° Le nombre des mues (2) est maximum chez *Bathysciola schiödtei grandis* F., sans atteindre le nombre normal des Coléoptères épigés (3). Il se réduit à un chez *Speonomus delarouzei* F., *infernus* D.; *Bathysciella jeanneli* Ab.; *Diaprysus serullazi* P. (1). Il devient nul chez *Speonomus longicornis* S., *pyrenaeus* L., *piochardi* Ab., *stygius* D., *diecki* S., *hydrophilus* J., *abeillei* S.; chez *Antrocharis querilhaci* L.; *Troglodromus bucheti gaveti* S. C. D.

2° La phase alimentaire chez *Bathysciola schiödtei grandis* F., correspond au quart environ de la vie larvaire totale. Elle diminue chez *Speonomus delarouzei* F., *infernus* D.; *Bathysciella jeanneli* Ab. et disparaît totalement chez *Speonomus longicornis* S., *pyrenaeus* L., *piochardi* Ab., *stygius* D., *diecki* S., *hydrophilus* J., *abeillei* S.; chez *Antrocharis querilhaci* L.; *Diaprysus serullazi* P.; *Troglodromus bucheti gaveti* S. C. D. et *Isereus serullazi* F.

3° Les logettes de mue existent chez *Bathysciola schiödtei grandis* F., comme chez *Speonomus delarouzei* F. et *infernus* D., alors qu'elles manquent chez *Choleva*. Signalons également chez *Bathysciola schiödtei grandis* F. la présence de logettes en surnombre.

4° Chez *Bathysciola schiödtei grandis* F. les œufs sont pauvres en matières de réserves. La femelle en pond un grand nombre comme chez *Speonomus delarouzei* F. et *infernus* D., et chez *Bathysciella jeanneli* Ab.

Corrélativement, les larves dépourvues de réserves doivent s'alimenter.

Inversement, chez *Speonomus longicornis* S., *pyrenaeus* L., *piochari* Ab., *stygius* D., *diecki* S., *hydrophilus* J., *abeillei* S., chez *Antrocharis querihaci* L.; *Diaprysus serullazi* P.; *Troglodromus bucheti gaveti* S. C. D. et *Isereus serrullazi* F., on observe de gros œufs peu nombreux, donnant naissance à des larves riches en matières de réserves, qui ne s'alimentent pas.

2. *Morphologie.* — La larve de *Bathysciola schiödtei grandis* F. est du type morphologique *Speonomus delarouzei* tel que nous l'avons défini <sup>(2)</sup>.

L'étude des trois stades nous conduit à quelques remarques. Les larves des trois stades (surtout entre 1 et 2) présentent des caractères distinctifs assez importants, qui ont été pris comme caractères spécifiques voire génériques; ainsi pour la chétotaxie dorsale du labre, les soies discales, absentes au premier stade, apparaissent au deuxième et troisième <sup>(3)</sup>.

De même, la chétotaxie de l'article II antennaire diffère beaucoup entre le stade 1 et les stades 2 et 3. Le premier possède une soie et deux styles ventraux, et deux soies dorsales, alors que 2 et 3 ont deux soies et trois styles ventraux et trois soies dorsales.

Les macrochètes latéro-dorsaux de la mandibule sont au nombre de deux au premier stade et cinq au deuxième et troisième. Ces caractères distinctifs *de stade* se retrouvent identiques chez *Speonomus delarouzei*, *infernus* et *Bathysciella jeanneli*.

Pour rechercher les caractères distinctifs des genres et espèces il faut s'adresser aux éléments suivants :

— Présence de soies composées dorsales sur les segments thoraciques et abdominaux, longueur, finesse et complexité de ces soies.

— Chétotaxie craniale dorsale, rapport des soies composées aux soies simples.

— Longueur, forme et chétotaxie des cerques.

— Existence de la prostheca à la mandibule droite, de rétinacle aux deux mandibules ou absence totale des deux, nombre des dents à la mola.

— Forme du labre, en particulier dans sa partie médiane marginale antérieure, rappelant le « nasal » des larves de Trechinae; écartement des sensilles coniques et des soies marginales antérieures et leur saillie sur le bord du labre.

— Présence de paraglosses plus ou moins visibles.

— Disposition des dents de la lacinia, forme et développement de la galea.

— Forme de l'organe digitiforme du deuxième article antennaire et deuxième article du palpe maxillaire.



Tous ces caractères doivent permettre d'établir une systématique rationnelle des larves de Bathysciitæ.

Ainsi, des points de vue biologique et morphologique, *Bathysciola schiödtei grandis* F. apporte d'utiles renseignements sur l'évolution des Bathysciitæ.

(<sup>1</sup>) Remarquons que certains individus de *Bathysciola schiödtei grandis* F. peuvent ne présenter qu'une seule mue.

(<sup>2</sup>) S. GLAGON, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 679.

(<sup>3</sup>) M. E. FRANSISCOLO, *Premier Congrès international de Spéléologie*, 1953, t. III, sect. III, Biologie, 1956, p. 111.

#### BIOMÉTRIE. — *Les lois de la croissance prénatale.*

Note de MM. **GEORGES OLIVIER** et **HENRI PINEAU**, présentée par M. Léon Binet.

Un des nombreux problèmes soulevés par la biométrie de la croissance est de savoir si une même formule peut en englober tous les aspects. Scammon et Calkins ont montré que la croissance de la taille fœtale pouvait être assimilée à un segment de parabole; mais les stades plus jeunes ne répondent pas à cette formule.

Nous avons appliqué à la croissance prénatale les lois générales émises par Teissier et par Huxley et nous avons mis en évidence que :

1° *la croissance embryonnaire est allométrique*, car la relation est du type :  $\text{Longueur} = a \text{ Age}^2$ , la longueur en cause étant aussi bien la taille vertex-coccyx que la longueur d'un os long, « l'âge étant considéré comme une partie de l'embryon » ;

2° *la croissance fœtale est une fonction logarithmique du temps*, car la relation est du type :  $\text{Longueur} = A \log \text{Age} + B$  ;

3° *les relations ci-dessus ne sont pas réductibles l'une à l'autre*, et la différence entre le stade embryonnaire et le stade fœtal se trouve mise en évidence. La discontinuité entre les deux états est située entre 13 et 14 semaines de fécondation, soit aux environs de 95 jours.

**CROISSANCE DE L'EMBRYON.** — Les données utilisées sont : 1° les courbes empiriques établies d'après les tailles de fœtus et d'embryons humains d'âge connu ; 2° des mensurations d'os longs effectuées soit directement, soit sur des reconstructions d'embryons (méthode de Born). La relation entre le logarithme de l'âge et le logarithme d'une longueur est linéaire depuis le début de la période somitique (3 semaines) jusqu'à 13 semaines. Par élimination du paramètre « temps », il s'ensuit que les relations entre deux longueurs sont allométriques entre elles. On peut écrire en effet :

$$\text{Age} = a \text{ Longueur}_1^2 = b \text{ Longueur}_2^2 = \dots,$$

d'où

$$\text{Longueur}_1 = c \text{ Longueur}_2.$$

Nous n'avons vérifié ces relations que sur la taille et les longueurs des os longs. Nous pensons qu'elles doivent s'étendre aux longueurs des viscères. Du point de vue pratique, l'âge d'un embryon peut se déterminer par la relation

$$\text{Age}_{\text{jours}} = 15,32 \text{ Taille v.c.}^{0,39}$$

(l'âge étant exprimé en jours à partir de la fécondation et non en âge menstruel, la taille vertex-coccyx en millimètres). Faute de données expérimentales, il ne nous est pas possible d'établir la variabilité. Notons qu'il existe une relation linéaire entre la taille v. c. et la racine *carrée* du poids de l'embryon, car on a

$$\text{Age}_{\text{jours}} = 41,7 \text{ Poids}_{\text{gr}}^{0,19} \quad \left( \text{le rapport des exposants } \frac{0,19}{0,39} \text{ est voisin de } \frac{1}{2} \right).$$

Ces lois de croissance embryonnaire se vérifient sur les tailles de divers Primates.

CROISSANCE DU FOETUS. — Les données ci-dessus cessent d'être applicables vers 95 jours de fécondation (soit 3 mois lunaires, âge menstruel). Au-delà, la relation entre le logarithme de l'âge et une longueur foétale est linéaire. On a donc

$$\text{Log Age} = A \text{ Longueur}_1 + B = C \text{ Longueur}_2 + D = \dots,$$

d'où il résulte que *les relations entre deux longueurs foétales sont linéaires*, par exemple entre la taille et la longueur des différents os longs, ou entre la taille et la taille assis. L'intérêt pratique de ces données avait été bien vu par Balthazard et Dervieux pour la détermination médico-légale de l'âge prénatal. Nous trouvons cependant une relation différente de celle des auteurs :

$$\text{Log Age}_{\text{mois}} = 0,01148 \text{ Taille}_{\text{cm}} + 0,4258$$

(l'âge étant exprimé cette fois en mois *lunaires* et non plus en âge de fécondation, la taille étant mesurée en centimètres). Expérimentalement, la variabilité de l'âge en fonction de la taille est énorme, elle semble croître avec l'âge et est impossible à cerner avec des paramètres valables. A la différence de l'embryon, la taille présente une relation linéaire avec la racine *cubique* du poids, et l'on a

$$\text{Log Age}_{\text{mois}} = 0,039 \sqrt[3]{\text{Poids}_{\text{gr}}} + 0,433.$$

Comme précédemment nous avons vérifié ces lois de croissance sur des tailles foétales de Primates.

Il nous semble important de souligner la différence entre les deux courbes de croissance, correspondant aux deux états embryonnaire et foetal, et leur *irréductibilité* l'une à l'autre. Du point de vue biométrique, la croissance prénatale n'est donc pas un phénomène unique, qu'une seule formule pourrait englober.

Il serait intéressant ultérieurement de préciser les causes, ou les concordances, de cette « cassure » des courbes de croissance.

(Laboratoire des Travaux anatomiques et Laboratoire de Biométrie humaine,  
Faculté de Médecine, Paris.)

BIOLOGIE. — *Sur quelques larves monstrueuses obtenues par application d'ultrasons sur divers stades de l'œuf de Triton.* Note (\*) de MM. **CHARLES BONHOMME** et **REZA POURHADI**, présentée par M. Christian Champy.

L'action des ultrasons à l'échelle cellulaire et même à l'échelle moléculaire a fait déjà l'objet de nombreux travaux qu'il serait trop long de citer ici. Nous avons, depuis quelques années, essayé de déterminer l'action de ces agents physiques sur la cellule embryonnaire, l'œuf fécondé, soit du Crapaud soit du Triton <sup>(1)</sup>.

Grâce à quelques modifications apportées à l'application des traitements ultrasoniques et à un matériel assez abondant, nous avons pu, dans nos dernières recherches, démontrer l'action tératogène des pressions de vibrations ultrasoniques sur le développement de l'œuf fécondé de Triton.

Utilisant un appareil thérapeutique émettant, sous des puissances variables, un faisceau d'ondes ultrasoniques théoriquement parallèles, à une fréquence de 1000 kHz, soit 1 000 000 de vibrations seconde, nous avons appliqué ces ondes à des œufs de *Triturus helveticus* Raz., à divers stades de leur développement, pendant des temps variables, suivant une modalité choisie et sous des puissances allant de 1,7 à 2 W acoustiques au centimètre carré.

La plupart des œufs ont été traités avant la segmentation, dans les 3 h qui suivent la ponte. Des morulas, blastulas et gastrulas ont été également soumises aux mêmes traitements.

Comme nous l'avons déjà décrit <sup>(2)</sup> nous assistons toujours, sur les œufs non segmentés, à un bouleversement de la distribution pigmentaire et vitelline et à des irrégularités de la morulation au début. Un processus régulateur intervient ensuite et la morulation continue alors sans modifications apparentes. Au cours des processus de blastulation et de gastrulation on ne peut que très rarement déceler des malformations macroscopiquement visibles. C'est seulement au début de la neurulation qu'apparaissent quelques modifications qui se traduiront plus tard par des malformations majeures sur les larves en évolution. Peu de malformations mineures sont visibles avant le stade larvaire et cependant on ne peut nier qu'il y ait eu atteinte de certains territoires et ceci même avant toute trace de segmentation.

Il y a lieu de tenir compte du taux très élevé de mortalité qui frappe les lots traités. Cette mortalité peut être immédiate et ces œufs n'amorcent même pas leur segmentation; elle peut être tardive et atteint alors surtout les œufs au moment de la gastrulation; la neurulation paie également son tribut et nombreuses sont les neurulas monstrueuses qui, dans l'espace de quelques heures, montrent des issues vitellines et une lyse rapide de territoires déjà bien différenciés.

L'aboutissement au stade larvaire révèle la présence d'une assez grande proportion d'individus morphologiquement normaux. Mais d'autres, dont l'évolution s'est faite sans lésions apparentes, présentent alors des malformations mineures telles que angulations, torsions et spiralisations de la colonne vertébrale à tous les niveaux possibles, allant même jusqu'à une conformation tirebouchonnée incompatible avec une longue survie.

Parmi les malformations mineures nous signalerons aussi quelques microcéphalies, des atrophies oculaires unilatérales accompagnées d'une hémiatrophie crânienne et des microphthalmies pouvant aller jusqu'à l'anophtalmie complète. Le bouleversement est parfois tel qu'on peut situer une des deux formations oculaires à l'intérieur même des tissus céphaliques, uniquement visible par transparence.

A côté de ces lésions se placent des malformations majeures dont nous donnons quelques exemples. Nous avons donc noté deux larves acéphales dont l'une, munie d'un pinceau branchial gauche et de deux membres antérieurs a survécu un certain temps; l'autre a été fixée avant l'arrivée à un stade aussi avancé. Signalons également l'existence de quatre bicéphales; la bicéphalie de ces larves se traduit, pour l'une d'elles, par la présence de quatre yeux dont deux accolés sur le plan médioventral céphalique et deux latéraux; les trois autres montrent un œil médian à grand axe transverse, possédant un seul cristallin. La pigmentation cutanée souligne parfaitement l'existence de deux extrémités céphaliques, confirmée en cela par l'observation par transparence de deux masses cérébrales confluant au niveau de l'union de la tête et du corps. Ces larves, dont trois ont vécu et se sont nourries pendant un certain temps, ont également deux orifices buccaux et deux cavités buccales confluant en un pharynx commun. Le reste du corps paraît normal bien que présentant un certain degré de cyphoscoliose dorsale.

Nous avons pu, par ailleurs, observer un nombre assez élevé de cyclopies parfaites accompagnées de microcéphalie et de lésions mineures de la colonne vertébrale. Parmi ces cyclopes, dont l'œil unique médian ventral peut présenter des malformations (hémiatrophie, irrégularités de forme ou simplement microphthalmie), il convient de mentionner deux individus particuliers dont l'un montrait une petite queue surnuméraire et l'autre

une duplication nette avec présence d'un corps larvaire plus petit, acéphale, sans membres ni branchies, accolé sur la face ventrale du cyclope porteur.

Quelques synophtalmes sont également à retenir, montrant, le plus souvent, en même temps, un degré plus ou moins accentué de microcéphalie et un rapprochement plus ou moins grand des yeux sur la face ventrale de la tête.

Nous signalerons enfin la présence d'une duplication presque parfaite nous montrant, à un degré d'évolution déjà avancé, deux larves accolées sur toute leur face abdominale avec fusion des queues et triple membrane caudale; un des individus, que nous appellerons le porteur, est parfaitement constitué et possède à ce stade deux membres antérieurs, deux bouquets branchiaux bien développés et une bouche en situation normale; l'individu parasite, plus petit, est microcéphale, porteur d'une seule tache oculaire droite, petite et irrégulière; il possède également deux membres antérieurs parfaitement développés et deux bouquets branchiaux normaux mais est dépourvu d'orifice buccal. Par transparence on peut constater la présence d'un seul tube digestif bourré de résidus pigmentés d'assimilation vitelline s'ouvrant sur le côté droit par un anus unique.

En l'état actuel de nos travaux et bien que quelques hypothèses se présentent à l'esprit, il semble prématuré d'avancer des conclusions précises. Toutefois, d'après les premières statistiques et les constatations décrites, quelques points importants peuvent être affirmés.

L'action des ultrasons n'est pas spécifique et il n'est qu'à se reporter aux divers travaux sur la tératogenèse pour se convaincre que des résultats analogues ont été obtenus par divers autres procédés.

Les ultrasons ont une action plus importante lorsqu'il sont émis en impulsion c'est-à-dire grâce à un dispositif qui permet une émission suivie d'un arrêt et ceci à une cadence uniforme soit, pour nos travaux, 50 p/mn.

L'action des ultrasons est plus traumatisante mais aussi plus tératogène lorsqu'elle s'adresse à des œufs non segmentés qu'à des œufs à des stades plus avancés. Il y a lieu de penser qu'au moment de la gastrulation les ébauches ont acquis une résistance suffisante pour supporter l'action ultrasonique et que c'est peut-être leur mise en place, déjà avant la segmentation, qui est bousculée et bouleversée de façon irréversible par la pression des vibrations ultrasoniques.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 79, nos 2-3, 15 mai 1954, p. 167.

(<sup>2</sup>) *C. R. Soc. Biol.*, 149, 12 décembre 1955, p. 2181, 3 figures.

RADIOBIOLOGIE. — *Évaluation par irradiation des grandeurs moléculaires correspondant au système nucléase-phosphatase d'Helleborus foetidus.*  
 Note (\*) de M. **PAUL BONET-MAURY** et M<sup>me</sup> **CÉCILE SOSA-BOURDOUIL**,  
 présentée par M. Antoine Lacassagne.

Nous avons utilisé les courbes publiées dans une précédente Note pour calculer les poids des molécules ou particules responsables de l'activité enzymatique des étamines desséchées d'*Helleborus foetidus* sur différents substrats phosphorés.

Dans l'ensemble (<sup>1</sup>), les résultats observés sont en accord avec une loi exponentielle de destruction, c'est-à-dire une courbe de Poisson à un « coup » :

$$\frac{n}{n_0} = e^{-kD}$$

D = dose d'exposition en röntgens;

k = const.

Les conditions expérimentales (absence d'eau et d'oxygène) permettent de négliger les effets chimiques indirects et d'admettre une inactivation directe par le rayonnement. D'après la théorie de l'impact, une loi exponentielle correspond à l'inactivation du volume sensible par un seul impact; si la dose D est exprimée en nombre d'impacts, I par unité de volume (<sup>2</sup>) :

$$\frac{n}{n_0} = e^{-vI}$$

et pour la dose D<sub>37</sub>, donnant  $n/n_0 = 0,37$ , le volume sensible :

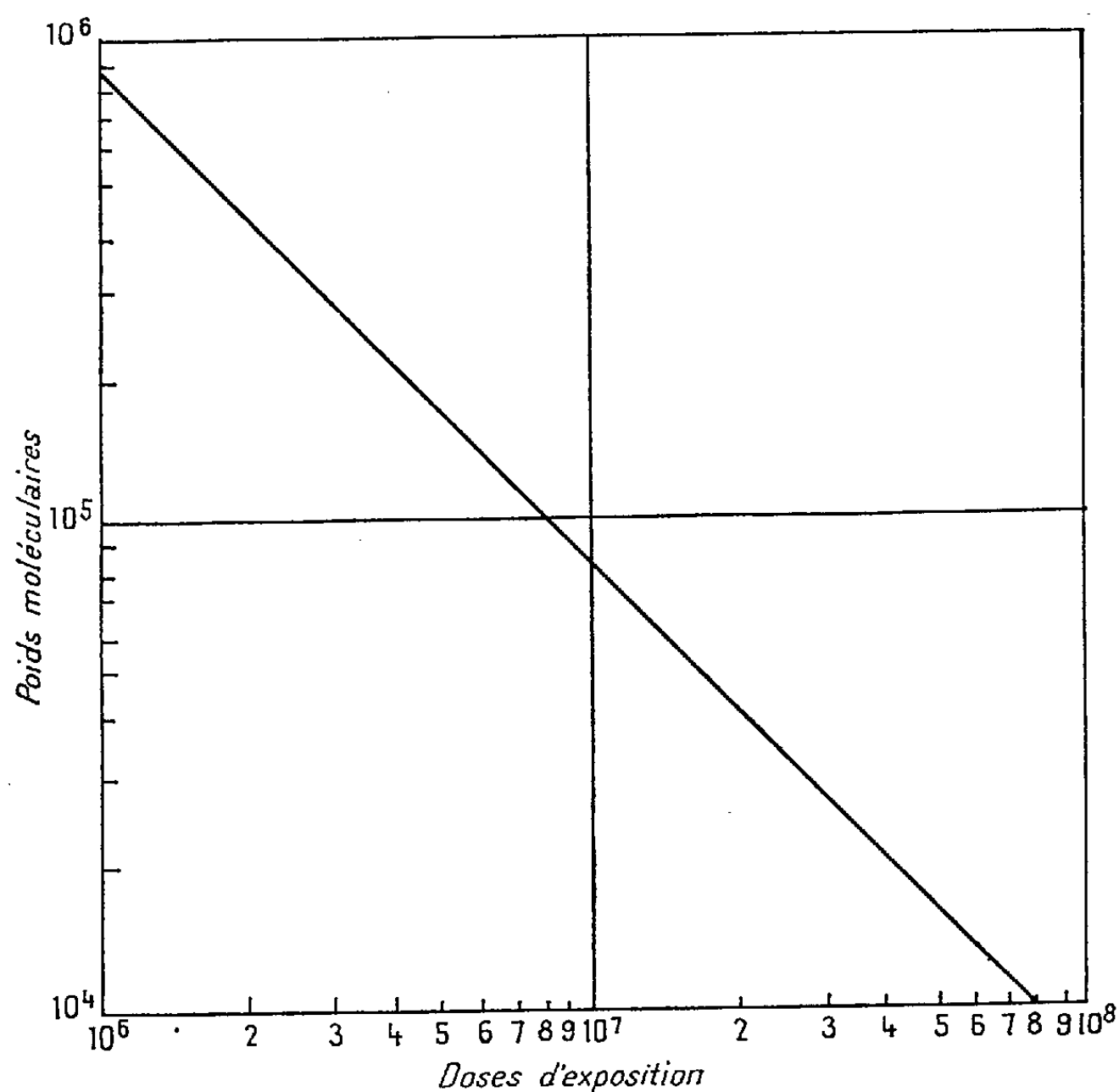
$$v = \frac{I}{D_{37}}$$

On admet généralement que l'impact, pour les photons  $\gamma$ , résulte de la production d'une seule paire d'ions; mais, par suite du groupage irrégulier des ionisations primaires et secondaires le long de la trajectoire électronique, l'ionisation efficace peut être accompagnée dans le volume sensible d'une ou plusieurs paires d'ions qui ne jouent aucun rôle dans l'inactivation.

La méthode du volume associé proposée par D. H. Lea (<sup>2</sup>) pour calculer  $v$ , tient compte de ces ions inefficaces et s'applique à des rayonnements de densités d'ionisation très différentes; la courbe de la figure 1 permet la détermination graphique, par cette méthode, des poids moléculaires à partir des doses d'exposition D<sub>37</sub>, pour les rayons  $\gamma$  et les protéines de densité 1,35.

Les doses d'expositions pour la poudre d'*Helleborus foetidus* ont été déterminées en irradiant le même volume (1 ml) d'une solution de sulfate

ferreux, placée dans la même position par rapport à la source de cobalt. Les valeurs obtenues ont été contrôlées avec un dosimètre Ionex Baldwin, étalonné pour les rayons  $\gamma$  du cobalt et dont la chambre d'ionisation (volume d'air : 0,6 ml) était fixée dans cette même position; on a tenu compte de la géométrie différente, pour la dosimétrie de la solution de



sulfate ferreux et de la chambre d'ionisation. Dans le tableau sont rassemblées les valeurs de la dose  $D_{37}$ , déduites des courbes d'irradiation expérimentales, et les poids des molécules correspondants; ils diffèrent assez peu et sont de l'ordre de grandeur attendu — d'après les valeurs généralement admises pour ces enzymes, puisque les calculs relatifs à une grandeur de la particule ou de la molécule responsable de la fonction enzymatique pour chaque substrat donnent des chiffres allant de 17 000 à 29 000 en poids.

Pour une désoxyribonucléase purifiée, extraite du pancréas de bœuf, Lea (<sup>3</sup>), avec des rayons X de 1,5 Å, a obtenu un poids moléculaire de 30 000, tandis que C. L. Smith (<sup>4</sup>), expérimentant avec des électrons d'énergies variées, attribue à la ribonucléase un poids moléculaire de 62 000. On trouve dans la littérature des valeurs, obtenues par des méthodes

diverses, de 30 000 à 63 000 pour la désoxyribonucléase, 13 000 pour la ribonucléase <sup>(5)</sup>; mais peu d'informations sur les diverses « phosphatases ».

Substrat.	D <sub>37</sub> .	Poids des particules moléculaires.
β-glycérophosphate.....	2,8.10 <sup>7</sup> r	29 000
Adénosine-mono-phosphate.....	3,0 »	26 000
Para-nitrophénylphosphate.....	3,6 »	21 000
Pyrophosphate.....	3,9 »	20 000
Acide désoxyribonucléique.....	4,0 »	19 000
Acide ribonucléique.....	4,3 »	18 000
Adénosinetriphosphate.....	4,5 »	17 000

On admet généralement pour celles-ci une dualité de constitution en apoenzyme et coenzyme. Dans ce cas, quelle est la signification d'un poids moléculaire pour l'enzyme fonctionnel ? Nos résultats sont relatifs à la grandeur du groupement fonctionnel, sans qu'on doive préciser s'il s'agit d'une molécule ou d'un ensemble de molécules; le choc actif peut produire un effet à distance même en l'absence d'eau.

Au point de vue biochimique, la définition de la spécificité enzymatique de la poudre totale d'organe repose principalement sur la nature du substrat. Pour les enzymes cristallisés ou purifiés, elle est également en rapport avec le degré de pureté de la préparation.

On distingue d'une part l'action monophosphatasique et pyrophosphatasique et, d'autre part, l'action dépolymérisante des ribo et désoxyribonucléases (sans libération de phosphate minéral), différente des actions phosphatasiques banales.

Il y a donc une difficulté pour comparer directement les résultats obtenus sur une poudre d'organe à ceux relatifs aux enzymes purifiées.

En ce qui concerne le système constitué par la poudre desséchée d'*Helleborus foetidus*, l'ensemble de nos résultats tend à montrer que les dimensions des particules ou molécules, responsables des fonctions enzymatiques afférentes à divers substrats phosphorés, sont en général de même ordre, et pour certaines si voisines, qu'on est tenté d'attribuer ces fonctions sinon à une molécule unique, du moins à des particules de même taille.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(1) M<sup>me</sup> C. SOSA-BOURDOUIL et P. BONET-MAURY, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 113.

(2) *Action of Radiations on living cells*, 1946, Cambridge University Press.

(3) D. H. LEA, K. M. SMITH, B. HOLMES et R. MASKHAM, *Parasitology*, 36, 1944, p. 110.

(4) *R. Arch. Biochem. Biophys.*, 45, 1953, p. 83.

(5) E. C. POLLARD, W. R. GUILD, F. HUTCHINSON et R. B. SETLOW, *Progress in Biophysics*, 3, 1955, p. 72, Pergamon Press, London.



GÉNÉTIQUE. — *Existence d'une compétition entre molécules d'acides désoxyribonucléiques pour la pénétration dans les bactéries transformables.* Note de M. PIERRE SCHAEFFER, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Des acides nucléiques non transformants inhibent non seulement la transformation, ainsi qu'il est connu, mais aussi et au même degré, la pénétration des acides nucléiques transformants dans les bactéries compétentes; cette dernière inhibition doit donc rendre compte de la première.

On sait que la transformation de bactéries par des acides désoxyribonucléiques (ADN) transformants est inhibée en présence d'autres ADN et que cette inhibition est de type compétitif (<sup>1</sup>). On ne sait rien, par contre, de la localisation dans la bactérie du récepteur pour lequel joue la compétition entre molécules d'ADN. La présente Note a pour objet de déterminer cette localisation. Il est admis dans ce qui suit, que la transformation présuppose nécessairement un appariement ou synapse entre l'ADN du donneur et le chromosome de la bactérie réceptrice (<sup>2</sup>).

Deux hypothèses se présentent *a priori* :

- 1° la compétition entre molécules d'ADN se fait au niveau de la paroi bactérienne et précède la pénétration de ces molécules dans la bactérie;
- 2° la compétition se fait dans la bactérie au stade synaptique.

Le choix entre ces hypothèses est rendu possible par l'emploi d'ADN transformant radioactif. En effet, dans la première hypothèse, la quantité d'ADN transformant (mesurable par sa radioactivité) ayant pénétré dans les bactéries doit diminuer comme le nombre des bactéries transformées lors de l'inhibition, alors qu'elle doit ne pas varier dans la seconde.

L'expérience est faite de la manière suivante : une culture compétente non radioactive de la souche Rd d'*Hæmophilus influenzae* est distribuée également dans une série de tubes contenant tous une même quantité d'ADN transformant (concentration finale 0,1 µg/ml), mélangé avec des quantités variables d'ADN inhibiteur. L'ADN transformant, marqué au radiophosphore, provient d'un mutant streptomycino-résistant de la souche Rd et l'ADN inhibiteur, non radioactif, de la souche Rd elle-même. On mesure alors, d'une part [par la radioactivité retenue par les bactéries après lavages répétés à la désoxyribonucléase (<sup>3</sup>)], la quantité d'ADN transformant ayant pénétré dans les bactéries et, d'autre part, après expression phénotypique de la résistance nouvellement acquise, le nombre des bactéries transformées. Les résultats sont finalement exprimés en pourcentages d'inhibition, aussi bien pour la rétention de radioactivité que pour la transformation. Ils montrent clairement (voir tableau ci-dessous) qu'une même concentration en ADN inhibiteur inhibe également pénétration et transformation. Les résultats sont donc conformes aux

exigences de la première hypothèse et suggèrent que nous avons mesuré de deux façons différentes une seule et même inhibition, celle de la pénétration.

Concentration de l'ADN inhibiteur (*).	Pourcentage d'inhibition	
	de la rétention de radioactivité par les bactéries lavées à la DNase.	de la transformation pour le caractère de résistance à la streptomycine.
0.....	0	0
3.....	41	42
10.....	73	71
30.....	87	86

(\*) La concentration en ADN transformant (0,1 µg/ml) étant prise pour unité.

*En conclusion*, il semble bien exister, à la surface des bactéries compétentes, un (ou des) récepteur responsable de la pénétration des molécules de ADN. Un ADN non-transformant inhibe la transformation parce qu'il entre en compétition avec l'ADN transformant pour ce (ces) site récepteur.

(<sup>1</sup>) R. D. HOTCHKISS, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, **40**, 1954, p. 49-55; H. E. ALEXANDER, G. LEIDY et E. HAHN, *J. exper. Med.*, **99**, 1954, p. 505-553.

(<sup>2</sup>) P. SCHAEFFER, *Ann. Inst. Pasteur*, **91**, 1956, p. 192-211.

(<sup>3</sup>) S. H. GOODGAL et R. M. HERRIOTT, *The chemical basis of heredity*, The Johns Hopkins Press, 1957, p. 336-340.

ÉCOLOGIE. — *Répartition du Lombricien Allolobophora icterica Sav. forme typica dans le Cotentin, en relation avec la structure physique des sols*. Note de M. MICHEL SAUSSEY, transmise par M. Louis Fage.

L'Oligochète *Allolobophora icterica* Sav. forme *typica* est abondant dans les sols siliceux du nord du Cotentin, mais fait défaut dans les terres calcaires et sur toute la région côtière. Cette répartition tient à la nature des terrains et relève de plusieurs facteurs limitants, d'ordre physique : structure des sols, ou chimique : teneur en sels de calcium et en chlorures et taux de matières organiques.

Dans une Note précédente (<sup>1</sup>), j'ai montré que la répartition géographique d'*Allolobophora icterica* Sav. forme *typica* était étroitement liée à la nature des sols : le Lombricien est abondant dans les terres siliceuses du Nord du Cotentin, qui, ayant pour origine des sédiments primaires variés (allant de schistes précambriens jusqu'à des dépôts continentaux permo-triasiques), sont pauvres en carbonates, leur pH étant généralement compris entre 5 et 6. *A. icterica* disparaît vers le Sud au niveau des auréoles liasiques du bassin de Carentan : l'espèce n'a jamais été récoltée dans les prairies qui recouvrent les dépôts marno-calcaires du Lias inférieur et moyen (région de Sainte-Mère-L'Église et de Sainte-Marie-du-Mont) où les terres, riches en carbonates, ont un pH toujours supérieur à 7.

L'étude systématique des populations de Lombriciens établie dans le Cotentin, portant actuellement sur plus de 100 stations, me permet de préciser maintenant l'aire de répartition d'*A. icterica*. Cette espèce fait entièrement défaut dans la zone côtière, sur toute la périphérie de la presqu'île, alors que la proximité de la mer n'entraîne pour les autres Lombriciens que de faibles variations dans la densité et la composition en espèces des populations.

A l'intérieur du genre *Allolobophora* même, on observe une sorte de balance entre *A. icterica* et *A. caliginosa* Sav. forme *typica* : la première de ces deux espèces, abondante dans le centre du Cotentin, devient de plus en plus rare à mesure qu'on progresse vers la mer; la densité des populations d'*A. caliginosa* suit une évolution inverse, atteignant ses valeurs les plus élevées dans la bande de terrains côtiers, large par endroits de plusieurs kilomètres, qui correspond à l'ancienne plate-forme littorale de la mer normannienne.

L'absence d'*A. icterica* dans la zone côtière constitue donc un cas singulier en ce qui concerne le peuplement en Oligochètes de la région prospectée. L'analyse des multiples prélèvements de sols aux emplacements où furent effectuées les récoltes de Lombriciens conduit à l'interpréter comme le résultat d'une interaction entre plusieurs facteurs limitants.

*a. Influence de la teneur des sols en carbonate de calcium et en chlorures.* — Les sols côtiers sont, par places, riches en éléments calcaires. L'absence d'*A. icterica* peut alors, comme dans les terrains surmontant le Lias, s'interpréter simplement par la réaction calcifuge de l'Oligochète.

Une telle situation est réalisée notamment sur la côte occidentale de La Hague, dans l'Anse de Vauville, où les vents de Sud-Ouest, dominants, soufflent souvent en tempête et transportent à de fortes distances vers l'intérieur des terres de fins débris coquilliers qui enrichissent le sol en carbonates (le pH des sols de l'anse de Vauville est compris entre 7,5 et 8). Un cas analogue existe dans l'Est du Cotentin où les terres qui recouvrent l'ancienne plate-forme d'abrasion marine normannienne, au Sud-Ouest du cap de Barfleur, présentent une réaction franchement alcaline.

Cependant, l'explication précédente ne saurait suffire à rendre compte de la disparition totale de l'Oligochète sur la côte Nord du Cotentin, entre la pointe de La Hague et le cap de Barfleur; les sols de cette région côtière, pauvres en carbonates, ont un pH variant entre 5 et 6 et compris, par conséquent, dans les mêmes limites que celui des terrains intérieurs du Cotentin où *A. icterica* est extrêmement abondant. La teneur en chlorures des terres proches de la mer, susceptible d'exercer une influence notable sur la faune terricole lorsqu'elle atteint des valeurs élevées, ne saurait pas davantage expliquer l'absence d'*A. icterica* dans cette région,

les nombreux dosages effectués montrant que la richesse en chlorures y est loin d'être constante et d'atteindre toujours des valeurs limitantes. Il est évident que, dans ce cas tout au moins, un facteur autre que le pH ou la teneur des sols en sels de calcium et en chlorures intervient et inhibe le développement des populations d'*A. icterica*.

*b. Influence de la structure physique des sols.* — Il existe en effet entre les terres proches de la mer et celles du centre du Cotentin une différence fondamentale, quant à leur structure physique; l'analyse mécanique révèle une carence régulière des sols côtiers en éléments fins. Le taux des particules ayant un diamètre inférieur à 0,02 mm, exprimé en grammes pour-cent de terre fine et sèche, n'y dépasse guère 20 %, alors que dans les terres siliceuses de l'intérieur il approche régulièrement 40 %.

La pauvreté des sols en éléments fins joue vraisemblablement un rôle important dans la disparition d'*A. icterica* des terres proches des rivages marins. La répartition de ce Lombricien à l'intérieur du Cotentin, dans la région Nord-Ouest, fournit un argument capital à l'appui de cette hypothèse : en effet, les terres argileuses, à structure fine, qui proviennent de l'altération des schistes cambriens y abritent une faune de Lombriciens dont *A. icterica* constitue l'espèce dominante; au contraire, dans les sols pourtant de même pH qui ont pour origine des sédiments grossiers riches en sables (grès, arkoses ou poudingues), la répartition d'*A. icterica* devient discontinue et l'Oligochète tombe à un rang de moindre importance dans la population du sol.

*c. Influence de la richesse des sols en matières organiques.* — Mais les conditions chimiques et physiques favorables qui viennent d'être précisées ne suffisent pas, à elles seules, à créer un milieu convenant aux *A. icterica* : il faut encore que les terres renferment un taux de matières organiques suffisamment élevé. Les terrains primaires du Nord-Est du Cotentin sont masqués par une couverture de dépôts continentaux attribués au Permo-Trias; leur présence se traduit dans la couche arable par une augmentation sensible du taux d'éléments de diamètre inférieur à 0,02 mm qui atteint alors fréquemment 50 %. Mais, en dépit de leur composition chimique et de leur structure physique propices, ces terres, essentiellement minérales (le taux de matières organiques y est très inférieur à celui des sols du Centre et du Nord-Ouest du département), ne m'ont fourni à chaque prélèvement que de rares échantillons d'*A. icterica*.

Cette troisième exigence doit, sans doute, être mise en relation avec la biologie nutritive d'*A. icterica*. Certaines espèces d'*Allolobophora*, comme *A. terrestris* Sav. et *A. longa* Ude., trouvent bien l'essentiel de leur nourriture dans des végétaux verts ou peu transformés; on comprend alors que leur répartition ne soit qu'indirectement influencée par les propriétés physicochimiques du sol, celles-ci intervenant surtout dans la mesure où

elles permettent le développement des plantes servant de nourriture aux Oligochètes. Mais *A. icterica*, au contraire des autres espèces du même genre, semble trouver une large part au moins de son alimentation dans les matières organiques qu'elle ingère en même temps que la terre du milieu ambiant.

On conçoit ainsi que le taux de matières organiques, sans doute spécifiques, puisse intervenir, à côté de la finesse des éléments minéraux et de la pauvreté en sels de calcium et en chlorures dans la répartition d'*A. icterica*, Oligochète présentant des exigences écologiques particulièrement marquées qui expliquent sa curieuse distribution géographique.

(<sup>1</sup>) *Arch. Zool. exp.*, 92, *Notes et Revue*, n° 2, p. 88-91.

(Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Caen.)

TOXICOLOGIE. — *Sur la répartition du <sup>204</sup>Tl autoradiographique chez le Lapin. Preuve de sa localisation au niveau du système pileux.* Note (\*) de MM. **RENÉ TRUHAUT**, **PAUL BLANQUET** et **LUCIEN CAPOT**, présentée par M. René Fabre.

L'expérimentation sur le Lapin a confirmé la diffusibilité du thallium, ainsi que les localisations endocriniennes mises en évidence chez le Rat. La preuve autoradiographique de l'accumulation du toxique au niveau de la zone germinative du poil a été apportée.

Dans une Note précédente (<sup>1</sup>), nous avons indiqué les résultats obtenus dans l'étude de la répartition du <sup>204</sup>Tl chez le Rat. Nous avons poursuivi nos recherches chez le Lapin, en nous proposant :

1° d'examiner l'éventualité de différences de répartition en fonction de l'espèce;

2° d'étudier la répartition globulo-plasmatique du métal, pratiquement impossible à déterminer chez une espèce à faible volume sanguin comme le Rat;

3° de préciser la localisation élective du thallium au niveau des phanères par autoradiographie.

Nous avons étudié successivement l'intoxication aiguë et l'intoxication chronique. Cette dernière a retenu particulièrement notre attention, car dans les localisations observées à la suite de l'administration de petites doses longtemps prolongées interviennent au minimum la vascularisation des organes et au maximum les affinités physico-chimiques du toxique pour les constituants cellulaires. Le sel de thallium utilisé était le sulfate thalleux SO<sub>4</sub>Tl<sub>2</sub>, dont l'activité spécifique était de 100 Mc par milligramme de thallium.

1. *Intoxication aiguë.* — Cinq lapins reçoivent en injection intrapéritonéale 25 mg par kilogramme de thallium dont 0,6 mg à l'état de  $^{204}\text{Tl}$ .

Après 48 h, nous avons déterminé la radioactivité du plasma et des globules, obtenus par centrifugation du sang recueilli sur héparine et trouvé les chiffres suivants, exprimés en coup par minute et par milligramme.

Globules.	Plasma.	Rapport $\frac{G}{P}$ .
11,2	17	0,66

Parallèlement, nous avons suivi l'élimination dans les urines et les fèces et trouvé les nombres suivants, après 24 et 48 h :

	Urines.	Fèces.
24 h .....	58	17
48 h .....	13	3

Ces nombres montrent que le toxique apparaît rapidement dans les urines et les fèces.

Les animaux ont alors été sacrifiés et les organes homologues mélangés et homogénéisés. Le comptage a été exécuté en couche mince. (Épaisseur de la fenêtre du compteur : 1 mg  $8/\text{cm}^2$ ). Le tableau rassemble les nombres obtenus. Sa lecture met en évidence la diffusion du toxique dans tous les organes déjà observée chez le Rat (<sup>1</sup>). La localisation dans les diverses glandes endocrines est moins nette que chez ce dernier animal, sauf dans le cas de la thyroïde où l'on observe une importante radioactivité.

*Localisation du radiothallium chez cinq lapins ayant reçu en injection intrapéritonéale 25 mg par kilogramme de thallium dont 0,6 mg à l'état de  $^{204}\text{Tl}$ .*

(Nombre de coups/m, par milligramme d'organe frais.)

Organes.		Organes.		Organes.	
Cerveau .....	4,4	Pancréas .....	1,8	Glandes salivaires...	11,5
Foie .....	8	Peau .....	0,8	» Surrénale..	4
Muscle .....	9,8	Poumon .....	9,6	» Testicule...	15,5
Oeil .....	6	Rate .....	7,5	» Thyroïde...	100
Ovaire .....	1,5	Rein .....	31,5		

2. *Intoxication chronique.* — Les animaux reçoivent, à des intervalles variant entre 24 et 72 h, en injection intrapéritonéale, 5 mg/kgde thallium, dont 0,12 mg à l'état de  $^{204}\text{Tl}$ . La quantité de Tl injecté est de 35 mg par kilogramme en 22 jours. L'élimination urinaire et fécale a été suivie. Les chiffres montrent que, si elle est rapide pendant les premières heures, elle se poursuit pendant très longtemps, mettant en évidence le caractère de poison cumulatif du thallium, souligné déjà par l'un de nous (<sup>2</sup>). Le rapport des concentrations sanguines globulaire et plasmatique a été déterminé à de nombreuses reprises au cours de l'intoxication; il



reste compris entre 0,5 et 0,9. La plupart des animaux ont été sacrifiés à des délais variant entre 15 et 26 jours. Les déterminations de radioactivité, effectuées sur les divers organes, seront indiquées dans une autre publication. Aussi, nous bornerons nous à indiquer qu'elles mettent en évidence la diffusibilité du thallium que l'on retrouve dans tous les organes, plus particulièrement toutefois dans la surrénale, la rate, le pancréas, le rein et les testicules.



Fig. 1.



Fig. 2.

Pour compléter ces résultats, tenant compte des données déjà acquises chez le Rat, nous avons voulu, dans le cas du Lapin, préciser le devenir du thallium au niveau des phanères, en utilisant la méthode autoradiographique. 20 jours après la cessation de l'administration du thallium, nous avons pratiqué des coupes de peau en faisant varier l'angle d'incidence. Le tissu a été fixé par le liquide de Bouin et l'inclusion effectuée à la paraffine. Pour l'autoradiographie, les coupes n'ont pas été déparaffinées. L'émulsion utilisée a été obtenue à partir de plaques pelliculables Kodak. Le temps de pose a été de deux mois. Les autoradiographies présentées montrent des follicules pileux sectionnés perpendiculairement (*fig. 1*) et un poil sectionné longitudinalement (*fig. 2*). Toute la trame et les lignes sombres sont le fait de la radioactivité, aucune coloration n'ayant été effectuée. On peut remarquer (*fig. 1*) que le thallium n'est pas uniquement

localisé au niveau des follicules pileux et des poils, car on voit une trame fine qui reconstitue, dans ses grandes lignes, la structure histologique de la peau. Ces autoradiographies montrent en outre (*fig. 2*), très nettement, l'accumulation du thallium à la base du poil (zone germinative) au niveau du follicule pileux, ainsi que plus faiblement sur les parois latérales. Ces constatations, confirment celles faites par N. Thyresson <sup>(3)</sup>, apportent la preuve radiochimique de l'effet « folliculotropique » du thallium, déjà admis par H. Konigsbauer <sup>(4)</sup>, à la suite de considérations histologiques. Elles posent le problème de l'interférence du thallium dans les processus biochimiques qui président à la croissance du poil et à la synthèse des kératines qui le constituent et s'ajoutent à la mise en évidence par l'un de nous <sup>(2)</sup> des effets antimitotiques du métal pour donner des arguments de poids à la théorie dite locale, soutenue par G. Truffi <sup>(5)</sup>, pour expliquer son action alopeciante. Il n'en reste pas moins que la localisation, au moins précoce, au niveau du système endocrinien et spécialement de la thyroïde, inclinent à penser que l'action générale du thallium ne peut être négligée. L'action biologique de cet élément et son métabolisme apparaissent donc aussi complexe que sa personnalité chimique, qui l'avait fait qualifier, par les premiers chercheurs qui l'ont étudié, des noms de « métal paradoxal » ou « d'ornythorinique des métaux ».

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(1) R. TRUHAUT, P. BLANQUET et L. CAPOT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 116.

(2) R. TRUHAUT, Thèse Doctorat ès-sciences, Paris 1952; cf. également, *C. R. du 2<sup>e</sup> Congrès de Biochimie*, Paris juillet 1952, p. 441.

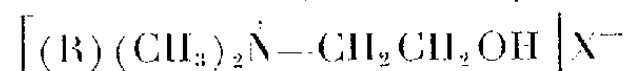
(3) *Acta Dermat. Venereologica*, 31, 1951, p. 3-27.

(4) *Arch. für Dermat. Syphit.*, 190, 1950, p. 1-16.

(5) *Arch. Ital. Dermat.*, 1927, p. 1-88; cf. également *Giorn. Ital. Dermat.*, 70, 1929, p. 872-879.

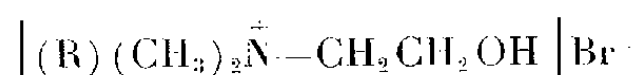
BACTÉRIOLOGIE. — *Tension superficielle de quelques agents cationiques antiseptiques en solution dans le milieu même des essais bactériostatiques*. Note de M<sup>lle</sup> ÉLISE ZISSMANN, présentée par M. Jacques Duclaux.

Pour quatre termes d'une série homologue de composés cationiques



on étudie les tensions superficielles en solution dans l'eau peptonée salée à 40° C. Aux concentrations bactériostatiques à l'égard de *staphylococcus aureus* correspondent pour les quatre composés des abaissments de tension du même ordre de grandeur.

Dans un travail antérieur <sup>(1)</sup> nous avons constaté qu'une série de sels d'ammoniums quaternaires antiseptiques de formule générale :





pour lesquels le radical R est successivement égal à  $C_7H_{15}$ ,  $C_{10}H_{21}$ ,  $C_{12}H_{25}$ ,  $C_{16}H_{33}$ , possédaient des propriétés tensio-actives étendues et qu'il existait un rapport entre leur activité de surface et leurs propriétés antibactériennes.

Dans cette précédente étude, les mesures tensiométriques qui nous avaient permis de tracer les courbes d'adsorption des quatre composés en fonction des logarithmes des concentrations (*fig. 1*) avaient été effectuées avec des solutions dans l'eau pure, à la température du laboratoire.

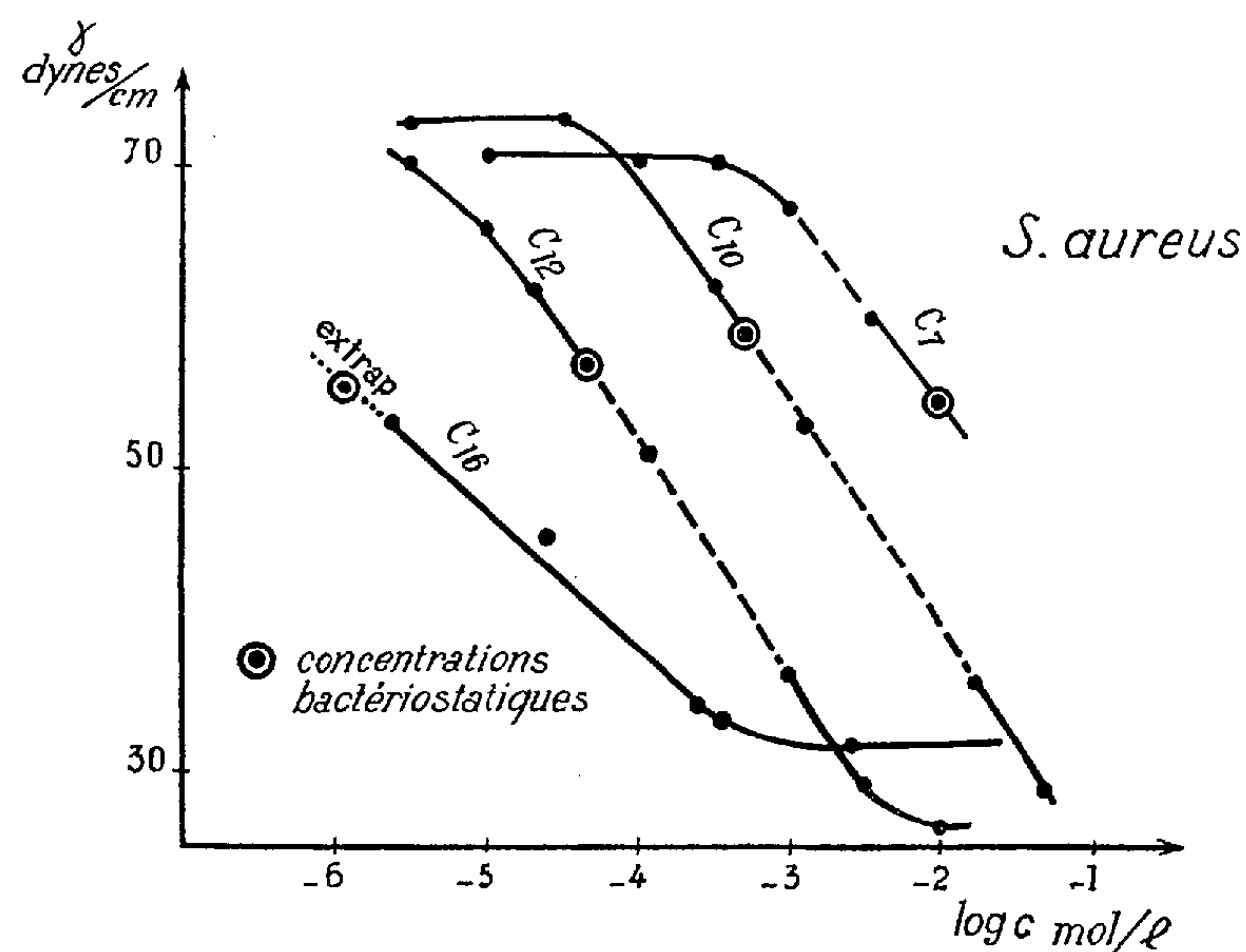


Fig. 1.

Nous avons pensé que les résultats seraient peut-être différents si les mesures étaient faites avec des solutions de ces agents dans le milieu de culture même (eau peptonée salée) utilisé pour les essais bactériostatiques et à une température voisine de la température d'incubation des bactéries ( $37^{\circ}\text{C}$ ). On sait, en effet, d'une part, que l'addition des sels aux solutions des corps superficiellement actifs augmente, en général, leur adsorption; d'autre part, celle-ci diminue quand la température s'élève.

Nous avons donc procédé à de nouvelles mesures de tension superficielle avec des solutions des mêmes agents dans le milieu de composition suivante : peptone (<sup>2</sup>), 20 g;  $\text{ClNa}$ , 5 g; eau distillée, 1 000 ml: pH, 7,2 après stérilisation.

Ces mesures ont été faites à la température de  $40^{\circ}\text{C}$  environ, à l'aide d'un tensiomètre muni d'un thermostat réalisé au laboratoire de M. Guastalla.

L'adsorption des composés à la surface libre de ces solutions à des concentrations diverses de 1/100 à 1/1 000 000 a été étudiée parallèlement par la technique de la lame mouillable (en utilisant des lames de mica dépoli) et par la technique de l'étrier.

Nous avons pu ainsi tracer les courbes représentant les tensions superficielles des quatre cationiques antiseptiques en fonction des logarithmes des concentrations molaires. Les mesures effectuées au moyen de la lame de mica sont représentées par des points (.) sur la figure 2; celles obtenues à l'aide de l'étrier, par des croix (+).

Par ailleurs, dans les mêmes conditions de température, on a mesuré la tension superficielle du milieu de culture ne contenant pas d'ammonium quaternaire; du fait de l'activité superficielle de la peptone, cette tension (de l'ordre de 49 dynes/cm) est notablement inférieure à celle de l'eau (de l'ordre de 69 dynes/cm à la température des expériences).

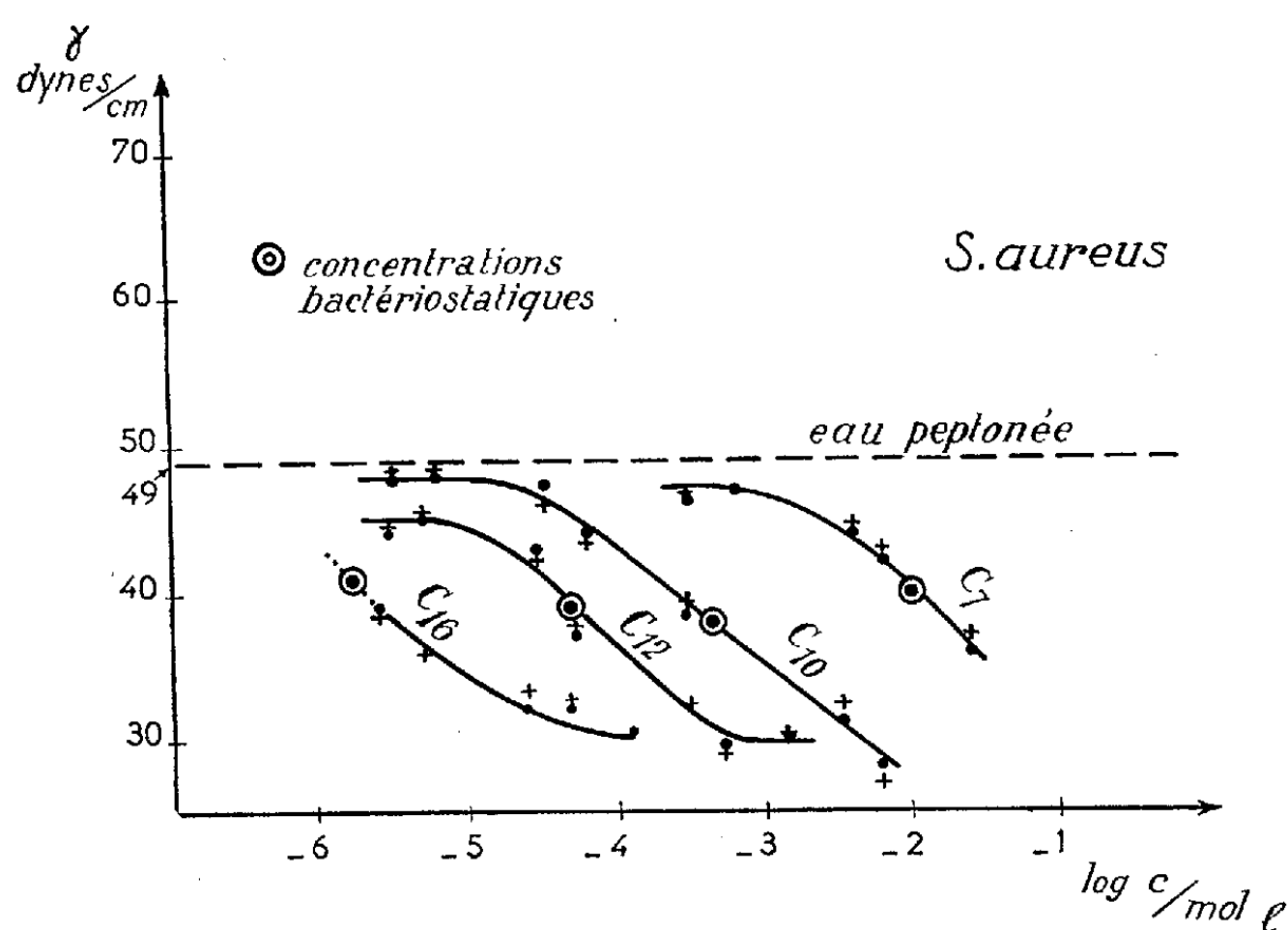


Fig. 2.

Dans ces conditions, la forme des courbes d'adsorption des composés cationiques étudiés est modifiée : les courbes de la figure 2 sont plus aplaties que celles qui avaient été obtenues avec l'eau pure (fig. 1). On constate néanmoins qu'aux concentrations bactériostatiques vis-à-vis de *S. aureus* (<sup>1</sup>) l'abaissement de tension superficielle mesurée en eau peptonée salée à 40°C est du même ordre de grandeur (environ 8 à 11 dynes/cm) pour les quatre composés (fig. 2).

Ces résultats confirment l'existence d'un parallélisme entre l'action bactériostatique à l'égard du staphylocoque et l'activité superficielle des ammoniums quaternaires étudiés, parallélisme qui ne signifie pas *a priori* que l'inhibition bactérienne soit liée directement à l'adsorption. Comme nous l'avons indiqué dans la Note précédente, il peut s'agir de deux manifestations distinctes régies par des lois analogues.

(<sup>1</sup>) E. ZISSMANN, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1843.

(<sup>2</sup>) Nous nous sommes servi au cours des expériences du même stock de peptone pancréatique pour nous mettre à l'abri des variations de composition.

PHYSIOLOGIE BACTÉRIENNE. — *Sur certains agents capables de transformer les bactéries en « protoplastes » et dont la synthèse accompagne la synthèse des bactériophages.* Note de MM. JACQUES PANIJEL et JOSEPH HUPPERT, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les lysats de cultures bactériennes infectées ou induites contiennent un agent susceptible de remplacer le lysozyme pour la transformation des bactéries en « protoplastes » ; cet agent, relativement spécifique, est synthétisé au moment de l'apparition du premier phage infectieux intrabactérien et n'a pu être mis en évidence chez les bactéries non infectées.

La transformation des bactéries en « protoplastes » (<sup>1</sup>) par l'action contrôlée du lysozyme a pu être obtenue récemment chez des espèces Gram-négatives, normalement insensibles ou peu sensibles au lysozyme, grâce à l'emploi du « versène » (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>).

Nos recherches antérieures (<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>) ayant montré que la synthèse des phages s'accompagnait de la synthèse de substances intervenant dans les systèmes d'autolyse bactérienne (« prolusines »), mais dont l'activité était essentiellement définie par leur action sur les bactéries tuées, nous nous sommes demandés si l'emploi du « versène » ne permettrait pas de mettre en évidence l'activité de substances synthétisées au cours de la multiplication des phages et susceptibles de transformer les bactéries vivantes en « protoplastes » dans des conditions analogues au lysozyme.

Les expériences sont pratiquées de la façon suivante. Les bactéries sont cultivées dans un milieu voisin de celui de Fraser (<sup>6</sup>), prélevées en phase exponentielle, centrifugées, lavées en tampon « Tris » (<sup>7</sup>) M/10, pH 8, recentrifugées, puis remises en suspension dans le tampon « Tris » à une concentration variant de 2 à 4.10<sup>9</sup> bactéries/mol. A 1 vol d'une telle suspension, on ajoute 0,25 vol d'eau bidistillée et 1,25 vol de saccharose M. On traite alors 2 ml de cette suspension bactérienne en saccharose M/2 par la préparation étudiée (de 0,05 à 0,3 ml selon les cas), puis, après 2 mn, on complète par 0,03 ml d'une solution à 40 mg/ml de « versène » ajustée à pH 8.

Après 10 mn à 37°, la formation de « protoplastes » est admise si les propriétés suivantes sont retrouvées dans les préparations :

a. Propriétés morphologiques : particulièrement significatives lorsque les bactéries, normalement en forme de bâtonnets, prennent une forme sphérique ;

b. Aptitude à la synthèse phagique : l'infection est pratiquée avant le

traitement, le milieu étant complété en gélatine pour favoriser l'adsorption des phages;

c. Inaptitude à la formation de colonies, démontrée par numération;

d. Lyse par dilution de la suspension en saccharose dans 2 vol d'eau bidistillée, avec apparition d'un gel caractéristique.

Les résultats sont les suivants (le pourcentage de transformation des bactéries en « protoplastes » avoisinant généralement 80 %) :

1. *Action des lysats phagiques.* — Les divers lysats phagiques étudiés (0,3 ml de lysats préparés, soit en bouillon Difco, soit en milieu synthétique et titrant de  $5 \cdot 10^9$  à  $10^{10}$  phages/ml) contenaient tous un agent permettant la transformation en « protoplastes » et indépendant des phages : en effet, *E. Coli B* est transformé en « protoplastes » aussi bien par des lysats obtenus avec des phages auxquels il n'est pas sensible [lysats de *S. enteritidis* par D 4 ou lysats d'induction de *E. Coli* K 12 ( $\lambda$ )] que par les lysats de la série T (T 2 r, T 4 r ou T 3). Ces divers lysats sans effet sur les bactéries d'une autre espèce que *E. Coli* (*S. enteritidis*, *St. aureus* 1157, *B. subtilis* 53176 et *B. megatherium* 5248) ne peuvent cependant transformer en « protoplastes » toutes les souches de *E. Coli*.

2. *Action des autolysats acétoniques.* — Nous appelons ainsi les surnageants de centrifugation des préparations obtenues en soumettant à l'autolyse les poudres acétoniques de bactéries préalablement infectées ou induites. Les propriétés de tels autolysats, naturellement dépourvus de phages, varient avec le moment du cycle d'infection ou d'induction auquel les bactéries ont été prélevées et traitées par l'acétone. Les expériences effectuées avec les autolysats acétoniques de *E. Coli B* infecté par T 2 r, *E. Coli B* infecté par T 4 r, *E. Coli B* infecté par T 3 et *E. Coli* K 12 induit par irradiation ultraviolette [10 mg de poudre acétonique autolysés pendant 2 h à 4° dans 5 ml de milieu 70 à 5 % de glycérine (<sup>4</sup>)] montrent que seuls les autolysats des poudres préparées à partir du moment d'apparition du premier phage infectieux intrabactérien contiennent l'agent et que la quantité d'agent est d'autant plus grande que le cycle de synthèse du phage était plus avancé lors de la préparation de la poudre. D'autre part, ces autolysats, qui peuvent contenir l'agent à concentration beaucoup plus élevée que les lysats phagiques, ne sont efficaces que sur les souches transformables en « protoplastes » par les lysats phagiques correspondants.

Ainsi la synthèse des phages virulents ou tempérés s'accompagne de la synthèse d'un agent capable de transformer les bactéries en « protoplastes »; cet agent, substituable au lysozyme, est relativement spécifique : mais cette spécificité ne peut être encore clairement définie puisqu'elle n'est liée ni à la sensibilité aux phages correspondants, ni à l'espèce bactérienne [cas des lysats D 4, actifs sur divers *E. Coli* (insensibles à D 4) comme sur *S. enteritidis* (sensible à D 4)].

En ce qui concerne les conditions de production de ces agents, on peut envisager trois hypothèses :

1° Démasquage d'un enzyme préexistant, mais inhibé chez les bactéries normales [*cf.* le cas de la DNase <sup>(8)</sup>] : cette éventualité est rendue peu probable par le fait que les extraits de bactéries normales n'inhibent pas l'activité des agents;

2° Exaltation d'une activité déjà présente, mais à un faible degré, chez les bactéries normales;

3° Synthèse entièrement nouvelle liée à la synthèse des phages.

Il nous est difficile de trancher entre ces deux dernières hypothèses : cependant nous n'avons jamais trouvé d'agent dans les surnageants de culture des bactéries normales, ni dans leurs autolysats acétoniques, même lorsque la quantité de matériel cellulaire présent (appréciée par la courbe d'absorption ultraviolette) est égale ou supérieure à la quantité présente dans les lysats ou autolysats actifs. Les surnageants de broyage des bactéries normales (contenant 10 à 20 fois plus de matériel que les lysats ou autolysats actifs) sont également incapables de transformer les bactéries en « protoplastes » mais possèdent cependant un certain pouvoir bactéricide. Il est possible que ce dernier soit dû à la présence en faible concentration de l'agent, la transformation complète des bactéries en « protoplastes » exigeant peut-être un certain seuil de concentration.

Enfin, en ce qui concerne les rapports éventuels entre ces agents et les « prolusines », l'existence de certaines analogies relatives à la thermosensibilité, à l'adsorbabilité sur le verre ou les filtres, ainsi qu'au temps de synthèse (voisin de l'apparition du premier phage infectieux intrabactérien) ne peut faire oublier des différences notables : celles-ci intéressent surtout la spécificité d'action des agents qui s'oppose à la généralité d'action des « prolusines » <sup>(1)</sup>; d'autre part, une série d'expériences préliminaires tendent à prouver que certaines souches colicinogènes riches en « prolusine » <sup>(2)</sup> ne contiennent pas d'agent. On peut donc, au moins dans ce dernier cas, éliminer l'hypothèse d'une identité entre les deux substances. Mais il est possible, cependant, qu'il n'en aille pas de même dans le cas des systèmes de bactéries infectées ou induites, ni peut-être dans le cas des bactériophages eux-mêmes, dont nous avons montré récemment <sup>(10)</sup> qu'ils contiennent des « prolusines » endogènes.

Quoi qu'il en soit de ces hypothèses, nous croyons que diverses observations rapportées antérieurement dans la littérature, et relatives par exemple à des « facteurs lytiques » du type « mégacine » <sup>(11)</sup> gagneraient à être réexaminées à la lumière des résultats ci-dessus.

<sup>(1)</sup> G. WEIBULL, *J. Bact.*, 66, 1953, p. 688.

<sup>(2)</sup> Acide éthylènediamine tétracétique.

- (<sup>3</sup>) R. REPASKE, *Bioch. Bioph. Acta*, 22, 1956, p. 189.
- (<sup>4</sup>) J. PANIJEL et J. HUPPERT, *Ann. Inst. Pasteur*, 90, 1956, p. 619.
- (<sup>5</sup>) J. HUPPERT et J. PANIJEL, *Ann. Inst. Pasteur*, 90, 1956, p. 711.
- (<sup>6</sup>) H. R. MAHLER et D. FRASER, *Bioch. Bioph. Acta*, 22, 1956, p. 197.
- (<sup>7</sup>) Tri-méthylol-aminométhane.
- (<sup>8</sup>) L. M. KOZLOFF, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 18, 1953, p. 209.
- (<sup>9</sup>) J. PANIJEL et J. HUPPERT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 199.
- (<sup>10</sup>) J. PANIJEL et J. HUPPERT, *Ann. Inst. Pasteur*, sous presse.
- (<sup>11</sup>) G. IVANOVICS et L. ALFOLDI, *Acta Microb. Hung.*, 2, 1955, p. 275.

SÉROLOGIE. — *Mise en évidence dans le sérum de malades atteints de Lupus erythémateux disséminé d'une substance déterminant une réaction de précipitation avec l'acide désoxyribonucléique.* Note de M. MAXIME SELIGMANN, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'acide désoxyribonucléique (ADN) intervient dans les réactions de précipitation observées quand on met des extraits leucocytaires en présence du sérum de malades atteints de lupus erythémateux disséminé. Ces sérums réagissent avec des préparations d'ADN de différentes origines. La nature (anticorps ou histone?) de cette substance sérique, absente du sérum humain normal, qui précipite avec l'ADN doit être discutée.

Dans une très récente publication (<sup>1</sup>) nous avons fait état d'expériences démontrant l'existence d'une réaction de précipitation entre des extraits leucocytaires et le sérum de 10 malades atteints de lupus erythémateux disséminé (L. E. D.). Cette réaction avait été mise en évidence par l'épreuve du disque (ring-test), la technique d'Ouchterlony (<sup>2</sup>), et l'immunoélectrophorèse (<sup>3</sup>). Grâce à cette méthode, nous avons constaté que le constituant leucocytaire (ou au moins l'un d'entre eux) responsable de cette réaction, présent dans toutes les variétés de leucocytes normaux et leucémiques, a une vitesse de migration électrophorétique très rapide. Ce fait nous a incité à penser qu'il pourrait s'agir de l'acide désoxyribonucléique (ADN). De nouvelles expériences, que nous allons brièvement résumer, nous ont permis de confirmer cette hypothèse.

1. Dans un premier temps, nous avons pu montrer que nos extraits leucocytaires contiennent de l'ADN encore polymérisé. Ces extraits, que nous utilisons pour diverses études immunochimiques, sont obtenus (<sup>4</sup>) par action des ultrasons sous atmosphère d'hydrogène sur des suspensions aussi pures que possible de leucocytes préalablement lavés dans des conditions précises; lavages et extractions sont pratiqués dans une solution isotonique et tamponnée (<sup>4</sup>). Par la réaction de Dische, nous constatons la présence, dans ces extraits, d'ADN à une concentration de 15 à 60 µg/ml selon les préparations. L'ADN est totalement précipité par l'acide trichloracétique à concentration finale de 5 % : il est donc encore, au moins

partiellement, polymérisé. Notons que, dans des extraits préparés par congélations-décongélations successives à partir des mêmes suspensions leucocytaires, on ne peut pas mettre en évidence la présence d'ADN par la réaction de Dische.

2. Rappelons que 150 sérums humains normaux et 4 sérums de malades atteints de lupus chronique de la face nous ont donné des réactions négatives à l'épreuve du disque avec nos divers extraits leucocytaires.

3. Pour 7 des 8 malades atteints de L. E. D. dont nous avons pu examiner le sérum, nous avons constaté, au « ring-test », une nette réaction de précipitation entre le sérum et diverses préparations d'ADN, dépourvues de protéines. Chez la malade dont le sérum a donné une réaction négative, les signes cliniques et biologiques de la maladie avaient pratiquement disparu sous l'influence de la corticothérapie.

La réaction de précipitation peut être mise en évidence en milieu gélifié et par immunoélectrophorèse en tampon véronal pH 8,2.

4. La preuve de l'intervention de l'ADN dans la réaction de précipitation observée avec les extraits leucocytaires est apportée par les constatations suivantes :

a. Présence d'ADN dans le précipité formé après adjonction d'extrait leucocytaire au sérum de L. E. D.; ce précipité est lavé trois fois puis, en présence d'acide trichloracétique à 5 %, chauffé 10 mn à 90° et l'ADN est mis en évidence par la réaction de Dische;

b. Négativation de la réaction avec l'ADN après épuisement des sérums de L. E. D. par les extraits leucocytaires;

c. Disparition de la ligne de précipitation observée en immunoélectrophorèse si l'on a préalablement soit épuisé les sérums de L. E. D. par l'ADN jusqu'à négativation de la réaction au « ring-test », soit soumis les extraits leucocytaires à l'action de la désoxyribonucléase en présence de magnésium.

5. Mais pour 4 des 7 malades dont le sérum réagit avec l'ADN, il semble exister une deuxième substance déterminant une réaction de précipitation avec un constituant leucocytaire autre que l'ADN. En effet :

a. après épuisement par l'ADN, ces sérums donnent encore un « ring-test » positif avec certains extraits leucocytaires;

b. ils réagissent encore avec ces mêmes extraits leucocytaires préalablement soumis à l'action de la désoxyribonucléase;

c. ils réagissent avec des extraits leucocytaires préparés par congélations-décongélations successives.

6. La réaction de précipitation déterminée par les sérums de L. E. D. ne s'observe pas exclusivement avec l'ADN des leucocytes humains; elle est également positive avec des préparations d'ADN purifié de diverses origines (thymus de veau, bactériophage, pneumocoque). Après épuise-



sement par ces divers ADN, la réaction avec l'ADN leucocytaire humain devient négative. (MM. Barbu, Celada et Schaeffer nous ont fourni ces préparations d'ADN.)

7. La substance sérique responsable de cette réaction de précipitation avec l'ADN est absente du sérum humain normal; elle est thermostable (après chauffage de 30 mn à 56°) et précipite par le sulfate d'ammonium à concentration finale de 33 % (ce qui permet de la concentrer). Étant donné la possibilité de réactions de précipitation non spécifiques avec l'ADN, sa nature doit être discutée. Puisque nous avons observé la formation d'une ligne de précipitation en gélose à pH 8,2 (tampon véronal utilisé pour l'immunoélectrophorèse), il doit s'agir soit d'un anticorps, soit d'une protéine de pH isoélectrique très basique (type histone). Nous ne pouvons pas encore apporter une réponse à cette question fondamentale. Cependant il faut remarquer que le précipité formé au cours de la réaction entre ADN et sérum de L. E. D. n'est pas redissout par addition d'une solution de NaCl, 2 M, contrairement à ce qu'on observe avec les précipités de nucléohistones. Plus accessoirement, nous avons noté que la réaction de précipitation des sérums de L. E. D. avec l'ADN ne s'observe que pour des concentrations faibles des diverses préparations d'ADN : 10, 25, 50 µg/ml. Enfin nos sérums de L. E. D. ne précipitent ni avec l'acide ribonucléique, ni avec l'acide hyaluronique, à des concentrations allant de 10 à 250 µg/ml.

8. La substance sérique qui réagit avec l'ADN ne semble pas directement responsable de la formation de la cellule de Hargraves; le phénomène L. E. étudié en microcinématographie au contraste de phase. (Docteur Robineaux) persiste après épuisement des sérums de L. E. D. par nos extraits leucocytaires ou par l'ADN.

De nouvelles expériences sont nécessaires avant de tenter une interprétation des faits que nous avons constatés.

(<sup>1</sup>) M. SELIGMANN, *Vox Sanguinis*, 1957 (sous presse).

(<sup>2</sup>) O. OUCHTERLONY, *Ark. Kemi. Miner. biol.*, B. 25, 1948, p. 14.

(<sup>3</sup>) P. GRABAR et C. A. WILLIAMS Jr., *Biochim. Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 67.

(<sup>4</sup>) P. GRABAR, M. SELIGMANN et J. BERNARD, *Ann. Inst. Pasteur*, 88, 1955, p. 548.

(Institut Pasteur, Paris, Service de Chimie microbienne.)

IMMUNOLOGIE. — *Pouvoir antitoxique des sérums anti-perfringens des types B et C.* Note de M<sup>mes</sup> MAYLIS GUILLAUMIE, ANNE KRÉGUER, MADELEINE GEOFFROY et FRANÇOISE VENTRE, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La dose L<sup>+</sup> de sept toxines *perfringens* des types B et C est précisée avec l'antitoxine internationale anti-β; ces toxines sont ensuite utilisées comparativement pour déceler le type anti-β de six sérums anti-*perfringens* : deux de type B, quatre de type C. Les différentes toxines permettent d'obtenir des résultats concordants ou peu divergents au cours du titrage de deux sérums (un anti-B et un anti-C)



En comparant les propriétés antitoxiques du sérum des animaux immunisés avec les filtrats *perfringens* des types A, B, C ou D Dalling ainsi que Wilsdon mettent en évidence quelques-unes des communautés antigéniques qui existent entre ces filtrats. Glenny, Barr, Jones, Dalling et Ross désignent par  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\epsilon$  les antigènes *perfringens* nécrosants, puis formulent les notions suivantes : l'antigène classique  $\alpha$ , létal et hémolytique, des cultures *perfringens* A est présent dans les filtrats des cultures *perfringens* B, C et D;  $\beta$  est abondant dans les filtrats des cultures *perfringens* B et C;  $\epsilon$  est commun aux filtrats complexes B et D.

Depuis 1931, différentes méthodes permettent d'évaluer en unités internationales le titre anti- $\alpha$  des sérums anti-*perfringens*; ce titre est déterminé en présence de toxines *perfringens* A préalablement titrées avec un étalon international homologue (<sup>1</sup>).

En 1933, Glenny et coll. recherchent le titre anti- $\beta$  des sérums par voie intradermique et l'indiquent en unités provisoires. En 1939, Weinberg et Guillaumie utilisent un étalon anti-*perfringens* C du laboratoire pour déterminer la dose  $L^+$  de différentes toxines *perfringens* C, c'est-à-dire le poids de chaque toxine qui, en présence d'une unité arbitraire de cet étalon, tue la moitié des souris injectées dans les veines. En titrant ensuite deux sérums anti-C en présence de la dose  $L^+$  de deux de ces toxines employées comparativement, Weinberg et Guillaumie obtiennent des résultats concordants; mais, en prenant les deux mêmes toxines pour titrer un autre sérum anti-C, Weinberg et Guillaumie remarquent que le résultat observé en présence de l'une d'elles diffère de 30 % du résultat enregistré avec l'autre (<sup>2</sup>).

Il existe à présent un sérum étalon international anti-*perfringens* B (<sup>3</sup>) : 0,0137 mg de ce sérum représente l'activité d'une unité d'antitoxine  $\beta$ . Avec cet étalon, nous avons recherché la dose  $L^+$  de sept toxines *perfringens* : trois de type B, quatre de type C (<sup>4</sup>). Toutes ces toxines sont préparées en bouillon V<sub>f</sub> glucosé à 1 ‰, précipitées par le sulfate neutre d'ammonium puis desséchées. Leur dose minima mortelle (DMm) et leur dose  $L^+$  est déterminée sur souris blanches de 17 à 20 g (injections intraveineuses). Leur effet nécrosant est recherché sur cobayes blancs épilés (injections intradermiques). Ces toxines sont dissoutes dans de l'eau physiologique juste avant de les utiliser pour titrer des sérums anti-*perfringens* types B et C.

*Toxines perfringens de type B.* — Les trois préparations étudiées sont numérotées B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>. Elles sont fortement nécrosantes. Leur dose minima mortelle est respectivement égale à 0,008, 0,01 et 0,0095 mg; leur dose  $L^+$  est notée dans le tableau suivant. Les trois toxines sont faiblement lécithinasiques (il faut les employer à la dose de 0,01 mg pour qu'elles modifient appréciablement les émulsions de jaune d'œuf); elles possèdent une faible quantité d'hémolysine  $\theta$ ; elles ne contiennent pas les antigènes  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  et  $\alpha$ . Ce sont donc des toxines *perfringens* à antigène  $\beta$  dominant.

*Toxines perfringens de type C.* — Elles sont étiquetées  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ . DMm respective de ces toxines : 0,0095, 0,005, 0,0075 et 0,002 mg. Leur dose  $L^+$  a respectivement pour valeur : 0,165, 0,075, 0,125 et 0,033 mg. Une dose  $L^+$  représente donc 15 à 17 DMm. Les quatre toxines ont un léger effet lécithinasique. Elles contiennent les antigènes  $\theta$ ,  $\delta$  et  $\alpha$  en faible quantité.

*Sérums anti-perfringens B et C.* — Nous avons d'abord déterminé les titres anti- $\alpha$ , anti- $\delta$ , anti- $\theta$  (<sup>5</sup>) de six sérums anti-*perfringens* : deux sérums de type B et quatre de type C. Ensuite nous avons recherché le pouvoir antitoxique de chaque sérum à l'égard de chacune des sept toxines *perfringens* B et C précédemment citées : chaque mélange de sérum et de toxine est maintenu pendant 45 mn à la température de 37° avant d'être injecté par voie intra-veineuse à de nombreuses souris blanches de 17 à 20 g; les valeurs antitoxiques déterminées dans ces conditions figurent dans le tableau suivant :

Toxine <i>perfringens</i> employée dans les titrages.		Numéro des sérums anti- <i>perfringens</i>					
		de type B		de type C			
		105.	068.	035.	130n.	130j.	611.
Dose $L^+$ (mg).		Titre anti- $\beta$ (U. I.).					
$B_1$	0,09	300	975	1 850	625	1 650	2 200
$B_2$	0,125	345	1 100	2 050	700	2 000	2 000
$B_3$	0,155	330	1 000	2 050	725	2 100	2 200
$C_1$	0,165	310	1 050	2 050	625	1 700	1 800
$C_2$	0,075	330	875	2 050	650	1 900	2 300
$C_3$	0,125	330	900	2 050	575	1 650	1 900
$C_4$	0,033	335	1 150	1 800	625	1 850	1 950

La cinquième colonne du tableau groupe les résultats identiques que nous avons constatés en titrant un sérum anti-C en présence de la dose  $L^+$  de cinq toxines *perfringens* employées comparativement : il s'agit du sérum 035 et des toxines  $B_2$ ,  $B_3$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$ . Ce sérum à la dose de 1/2 050 ml neutralise la dose d'épreuve de l'une quelconque de ces toxines; nous inscrivons qu'il contient 2 050 unités vis-à-vis de ces toxines. Ce titre dépasse légèrement celui que nous enregistrons au cours des titrages réalisés parallèlement avec les toxines  $B_1$  et  $C_4$ . L'écart entre les résultats de ces deux groupes de déterminations est comparable à celui qui se produit fréquemment dans les titrages *in vivo*. Les résultats obtenus avec nos différentes toxines des types B et C indiquent l'ordre de grandeur du titre anti- $\beta$  du sérum 035; la moyenne des sept titrages attribue à ce sérum le titre de 1985 U.I. anti- $\beta$ . Nous avons utilisé les mêmes toxines pour rechercher le titre anti- $\beta$  de plusieurs autres sérums.

D'après les données numériques du tableau, toutes nos toxines B et C permettent d'obtenir des résultats concordants, ou peu divergents, au cours du

titrage du sérum anti-B 105 dont le titre anti- $\delta$  est de trois unités provisoires (u. p.). La plupart d'entre elles fournissent des résultats homogènes au cours du titrage d'un autre sérum anti-B et de trois sérums anti-C; ces résultats diffèrent de 17 à 23 % de ceux obtenus avec les autres toxines. Les discordances ne sont pas observées avec les mêmes toxines.

*Exemples.* — Le sérum anti-B 068 titre 1100, 1000, 1050 ou 1150 U. I. anti- $\beta$  suivant que le titrage est fait avec les toxines B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, C<sub>1</sub> ou C<sub>4</sub>. Il ne contient que 875 unités anti- $\beta$  d'après le titrage réalisé avec la toxine C<sub>2</sub>. Le sérum anti-C 130 *n* titre : 625 U. I. anti- $\beta$  lorsque la détermination est faite avec les toxines B<sub>1</sub>, C<sub>1</sub> ou C<sub>4</sub>; 650 unités vis-à-vis de la toxine C<sub>2</sub> et 575 en présence de la toxine C<sub>3</sub>; par contre le titrage avec la toxine B<sub>2</sub> lui attribue le titre de 725 unités anti- $\beta$ .

Le sérum anti-C 035 titre 170 U. I. anti- $\alpha$ , 125 u. p. anti- $\delta$  et 1985 U. I. anti- $\beta$ ; le sérum anti-C 130 *j* contient 2,8 U. I. anti- $\alpha$ , 300 u. p. anti- $\delta$  et, en moyenne, 1835 U. I. anti- $\beta$ ; le rapport entre le titre moyen anti- $\beta$  et le titre anti- $\alpha$  est égal à 11 dans le cas du premier de ces sérums, à 650 dans le cas du second. La valeur du rapport titre moyen anti- $\beta$ /titre anti- $\alpha$  pour les autres sérums du tableau est comprise entre 11 et 650.

En recherchant le titre anti- $\beta$  du sérum 130 *j* en présence d'une dose L<sup>+</sup> de toxine type B ou C et d'un excès d'antitoxine  $\alpha$ , nous avons obtenu des résultats identiques à ceux que nous avons trouvés en titrant le même sérum dans les mêmes conditions mais en l'absence de cet excès d'antitoxine  $\alpha$ . Ce contrôle indique que nos différentes toxines *perfringens* B et C permettent de déceler le taux d'antitoxine  $\beta$  dans les sérums correspondants contenant une très faible proportion d'antitoxine  $\alpha$ .

Les faits rapportés mettent en évidence que le titre anti- $\beta$  des sérums complexes anti-*perfringens* B peut être évalué indifféremment avec des toxines homologues ou avec des toxines *perfringens* C préparées en bouillon V<sub>f</sub> glucosé.

(<sup>1</sup>) *Bull. trim. Org. Hyg. S. D. N.*, 1931, p. 13; *Public Healths Reports*, 49, 1934, p. 525.

(<sup>2</sup>) *Rev. Imm.*, 5, 1939, p. 5.

(<sup>3</sup>) *Bull. Org. Mond. Santé*, 14, 1956, p. 557.

(<sup>4</sup>) *Rev. Imm.*, nos 3-4, 1957 (sous presse).

(<sup>5</sup>) *Rev. Imm.*, nos 5-6, 1957 (sous presse).

#### IMMUNOCHIMIE. — Étude immunochimique des lipoprotéides du sérum humain.

Note de M. GEORGES SANDOR, présentée par M. Jacques Tréfouel.

Le sérum anti-euglobuline (III) du lapin ne produit qu'un trait de précipitation à l'égard du sérum humain dans la technique de diffusion en gélose. Il n'y a aucune parenté immunologique entre les lipoprotéides de densité faible et ceux de densité élevée du sérum. La spécificité immunologique des lipoprotéides de densité faible est indépendante de la composition des lipides.

Nous avons rapporté dernièrement en collaboration avec M. Slizewicz l'isolement de l'euglobuline (III), lipoprotéide pur du sérum humain <sup>(1)</sup>. D'autre part, une technique d'adsorption par l'oxalate de calcium suivie d'élution fractionnée par le citrate de sodium nous a permis de séparer des lipoprotéides de densité faible de ceux de densité élevée <sup>(2)</sup>. Dans le présent travail nous comparons immunochimiquement les préparations obtenues et nous contrôlons la pureté immunologique de l'euglobuline (III).

L'euglobuline (III) est préparée suivant la technique décrite <sup>(1)</sup>. Elle représente le type même des lipoprotéides de densité faible du sérum humain. L'adsorption du sérum par l'oxalate de calcium naissant et l'élution fractionnée des protéides adsorbés sont conduites conformément à notre publication antérieure <sup>(2)</sup>. Nous utilisons un éluat obtenu par une solution d'acide critique à 6 ‰ de pH 7,9 à 8. Les lipoprotéides qu'il contient sont tous de densité élevée, mais environ 40 % de la préparation sont des impuretés holoprotéidiques. Nous avons adjoint un lipoprotéide isolé à partir d'un sérum fortement hyperlipémique. Il a été précipité entre pH 5,3 et 5 dans les conditions définies par G. Sandor et L. Ceddaha <sup>(3)</sup>. Il s'agit d'un lipoprotéide de densité faible, mais sa composition est fondamentalement différente de celle de l'euglobuline (III). Ci-dessous nous donnons ces différences en détails :

	Lipides Lipides + Protéides	Glycé- rides.	Phosphatides ( % de lipides).	Cholestérol.
Lipoprotéide pathologique.....	0,93	75	12	9
Euglobuline (III).....	0,77	32	16,5	52

Le taux lipoidique est très sensiblement plus élevé et tout se passe, en première approximation, comme si le cholestérol avait été remplacé par des glycérides.

Nous utilisons les sérums de lapins qui ont reçu par la voie veineuse des doses massives d'antigènes. Certains de nos sérums sont obtenus après peu d'injections seulement, alors qu'à d'autres occasions nous saignons les lapins après plusieurs séries d'injections interrompues par des périodes de repos prolongé. Ainsi, on augmente beaucoup l'influence de traces d'impuretés, éventuellement présentes dans les préparations antigéniques.

L'étude immunologique est faite par la technique de diffusion en gélose selon Ouchterlony.

L'euglobuline (III) donne un seul trait de précipitation à l'égard du sérum de lapin antisérum humain, fait déjà rapporté par P. Uriel et P. Grabar <sup>(4)</sup>. L'éluat par le citrate de sodium produit trois traits de précipitation, comme le lipoprotéide du sérum hyperlipémique.

Le sérum humain ne produit qu'un seul trait de précipitation à l'égard du sérum anti-euglobuline (III). Il en est ainsi même si la durée de l'immunisation est très longue. Nous avons essayé de détecter la présence d'impu-

retés à l'état de traces en augmentant la distance entre les godets et en les rechargeant à plusieurs reprises, mais aucun trait supplémentaire n'apparut. Un trait de précipitation net se produit avec le lipoprotéide pathologique. Il se met en évidence tardivement et presque au niveau même du godet de l'antigène. Souvent, au bout de plusieurs semaines, le trait de précipitation se multiplie dans le cas de l'euglobuline (III) et de celui du sérum. Il s'agit d'anneaux de Liesegang, mais au début de leur formation on serait tenté de croire à des impuretés. Le cliché ci-joint rend compte de l'ensemble de ces manifestations (*fig. 1*). Le lipoprotéide de densité élevée ne produit de trait de précipitation avec les sérums anti-euglobulines (III) dans aucune des conditions essayées.

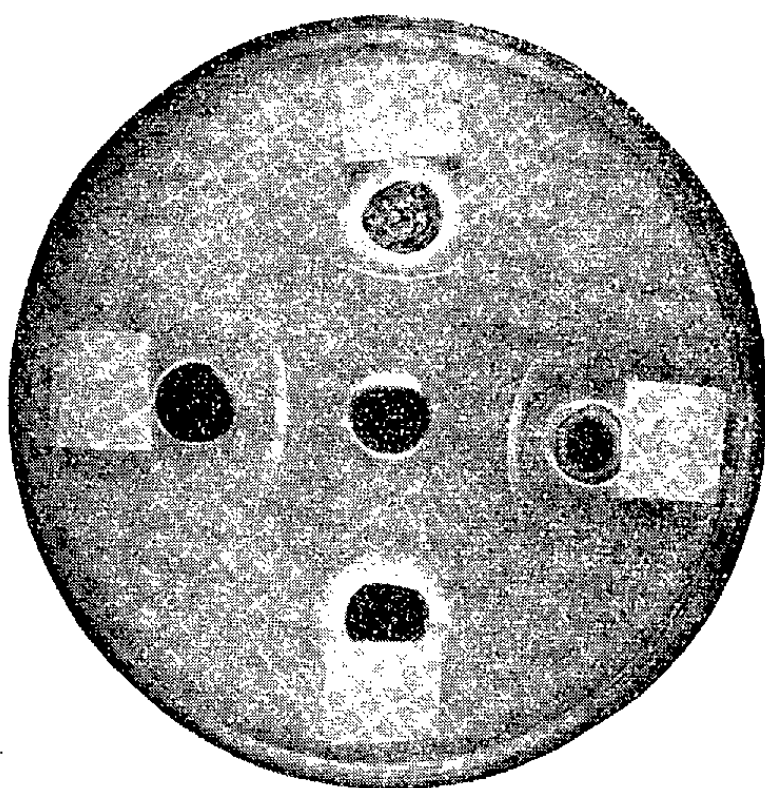


Fig. 1.

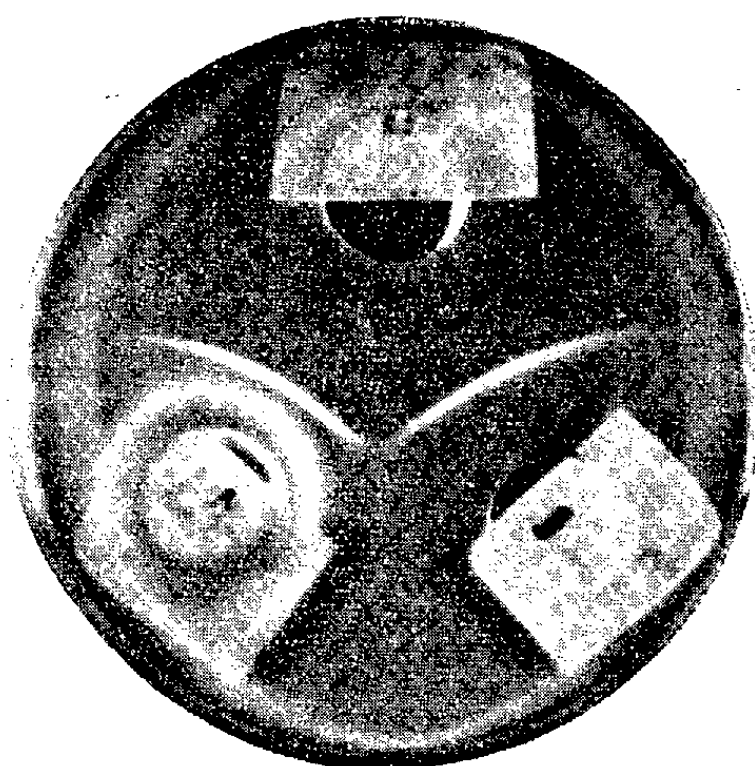


Fig. 2.

Fig. 1. — Analyse immunologique du sérum de lapin anti-euglobuline (III). (Méthode d'Ouchterlony).

Godet du milieu : anti-sérum. Godet du haut : lipoprotéide pathologique.

Godet gauche : euglobuline (III). Godet droit : sérum humain.

Godet du bas : lipoprotéides de densité élevée.

Sur ce cliché, pris au bout d'une trentaine de jours, les anneaux de Liesegang commencent à apparaître à l'égard du sérum et de l'euglobuline (III).

Fig. 2. — Identité immunologique entre l'euglobuline (III) et le lipoprotéide pathologique.

Godet du haut : sérum de lapin anti-euglobuline (III).

Godet gauche : lipoprotéide pathologique. Godet droit : euglobuline (III).

L'euglobuline (III) et le lipoprotéide de densité faible pathologique sont des antigènes identiques. Tout d'abord, le dernier sature le sérum anti-euglobuline (III), puis, son trait de précipitation se confond avec celui de l'euglobuline (III) (*fig. 2*).

La spécificité propre des lipoprotéides sériques a été clairement établie par les travaux antérieurs <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>, <sup>(7)</sup>, <sup>(8)</sup>, <sup>(9)</sup>, <sup>(10)</sup>, <sup>(11)</sup>, mais la situation des divers lipoprotéides n'a pas été tout à fait éclaircie. Ainsi, Gitlin <sup>(6)</sup> pense que les lipoprotéides de densité faible pourraient avoir des relations

immunologiques avec ceux de densité élevée. Le présent travail prouve que ces deux groupes de lipoprotéides ont des spécificités immunologiques totalement distinctes.

L'identité immunologique entre les lipoprotéides normaux et ceux des sérums hyperlipémiques a été démontrée par H. G. Kunkel <sup>(5)</sup> d'une manière indirecte. Il dose avec succès les lipides totaux des sérums pathologiques à l'aide du sérum antilipoprotéide normal. Cette identité est prouvée présentement par des techniques plus exactes. Elle démontre que les lipoprotéides pathologiques contiennent le même protéide que ceux des sérums normaux. D'autre part, les lipides ne semblent pas modifier la spécificité immunologique des lipoprotéides. Rappelons à ce sujet que Middleton <sup>(11)</sup> a bien mis en évidence une réaction de précipitation entre les chylomicrons et le sérum anti- $\beta$ -lipoprotéide, mais seulement après digestion steapsique. Nous nous demandons pourquoi notre lipoprotéide pathologique se comporte d'une autre manière. En effet, les taux lipoidiques sont presque comparables.

Il semble bien que l'euglobuline III soit le premier lipoprotéide dont l'antisérum ne produit qu'un trait de précipitation à l'égard du sérum. L'absence d'impuretés antigéniques n'est pas démontrée, en définitive. Il faudrait pour cela éprouver aussi diverses fractions dont le taux sérique est relativement réduit. Mais la très grande pureté de la préparation est indiscutable.

(1) G. SANDOR et H. SLIZEWICZ, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1377.

(2) G. SANDOR, P. SLIZEWICZ, P. CHICHE et M. SANDOR, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 524.

(3) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 1525.

(4) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 1253.

(5) *Fed. Proc.*, 9, 1950, p. 193.

(6) D. GITLIN, *Science*, 117, 1953, p. 591.

(7) W. C. GRANT et H. BERGER, *Proc. Soc. exp. Biol. and Med.*, 86, 1954, p. 779.

(8) E. ALADJIN et M. LIEBERMANN, *Feder. Proc.*, 13, 1954, p. 486.

(9) L. LEVINE, D. L. KAUFMANN et R. K. BROWN, *J. exper. Med.*, 102, 1955, p. 105.

(10) L. KORNGOLD et R. LIPARI, *Science*, 121, 1955, p. 170.

(11) E. MIDDLETON JR., *Amer. J. Physiol.*, 103, 1956, p. 309.

A 15 h 25 m l'Académie se forme en Comité secret.

---

**COMITÉ SECRET.**

Sur la proposition du Comité National de Géodésie et Géophysique, M. **ALEXANDRE DAUVILLIER** est adjoint à la délégation française, formée le 3 juin 1957, à l'Assemblée générale de l'**UNION GÉODÉSIQUE ET GÉOPHYSIQUE INTERNATIONALE**, qui se tiendra à Toronto, du 3 au 14 septembre 1957.

La séance est levée à 15 h 40 m.

L. B.

---

**ERRATA.**  
—

(*Comptes rendus* du 27 mai 1957.)

Note présentée le 20 mai 1957, de MM. *Charles Dufraisse, Guy Rio et W. Alan Burris*, Action des bases sur les photooxydes anthracéniques. Son mécanisme :

Page 2676, 17<sup>e</sup> ligne, *au lieu de* pipéridiner, *lire* pipéridine ; 18<sup>e</sup> ligne, *au lieu de* premie, *lire* premier.





# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 17 JUILLET 1957.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **HENRI HUMBERT** signale à l'Académie la présence de M. **CORNELIS ELISA BERTUS BREMEKAMP** Membre de l'Académie royale Néerlandaise, Professeur honoraire à l'Université de Pretoria et Associé honoraire de l'Université d'Utrecht. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

GÉOPHYSIQUE. — *La mesure des vents ionosphériques.*

Note de M. **PIERRE LEJAY**.

Nous avons entrepris à Domont (Seine-et-Oise) à 12 km au Nord de Paris, la mesure des vents ionosphériques par la méthode dite des trois récepteurs.

Trois antennes ont été disposées aux sommets d'un triangle rectangle dont les petits côtés ont environ 200 m de longueur et sont orientés sensiblement Nord-Sud et Est-Ouest. Les trois récepteurs, qui ont été décrits ailleurs <sup>(1)</sup>, amplifient les échos reçus après réflexion sur l'ionosphère des signaux d'un émetteur d'impulsions de 1 kW de crête réglé sur 3,4 MHz, disposé au voisinage immédiat des récepteurs. Les réponses sont enregistrées côte à côte sur une même bande à l'aide d'un enregistreur à trois pistes. Nous voudrions examiner dans quelles conditions il est possible de déduire, des retards des fluctuations lus sur les enregistrements, la vitesse et l'azimut des déplacements électroniques de l'ionosphère.

Il est bien connu que la répartition du champ d'un signal réfléchi par l'ionosphère est loin d'être uniforme du fait des irrégularités de densité électronique des couches réfléchissantes. La figure représentative du champ sur le sol se déforme avec le temps; elle se déplace aussi en bloc avec une vitesse qui doit être le double de la vitesse des irrégularités ionosphériques qui la causent, et de même direction.



Nous admettrons, pour l'instant, que les déformations dans le temps sont négligeables, ce qui, évidemment ne peut être affirmé qu'en première approximation et sous réserve de vérification ultérieure, et que la figure représentant la répartition du champ au sol comporte des zones de maximum ou de minimum assez larges par rapport à la distance séparant les antennes pour qu'en règle générale un maximum ou un minimum constaté sur les trois enregistrements soit dû au passage d'une même zone. Plus précisément, au moins lorsque les fluctuations des trois enregistrements présentent une allure semblable, nous admettrons qu'elles sont dues au passage sur les antennes d'une ligne de maximum ou de minimum *continue*. Dans un beaucoup plus grand nombre de cas, lorsque les fluctuations des trois enregistrements ne se ressemblent pas dans tous les détails nous supposerons encore provisoirement l'existence d'une ligne de maximum ou de minimum continue et nous traiterons le problème dans cette hypothèse quitte à rejeter ensuite les résultats aberrants.

Supposons donc qu'une ligne de maximum ou minimum continue et par surcroît linéaire sur la portion intéressée, passe sur les antennes, et que sa vitesse, parallèle au mouvement des causes agissantes de l'ionosphère, est double de la vitesse des nuages électroniques. Le mouvement de cette ligne peut être décomposé en un glissement de la ligne sur elle-même et une translation de la ligne perpendiculairement à elle-même. Il est clair que le glissement n'interviendra en rien dans la détermination de l'heure de passage et que seule la translation normale sera mesurée : soient  $\alpha$  l'angle de la ligne de maximum ou minimum avec le méridien,  $d$  et  $d'$  les distances des antennes Nord et Est à l'antenne Centre,  $\tau$  et  $\tau'$  les retards observés en N et E par rapport au temps de passage du phénomène en C ; on a évidemment :

$$d \sin \alpha = v \tau; \quad d' \cos \alpha = v \tau'.$$

Le vecteur  $v$  ainsi déterminé en grandeur et en direction est la composante normale à la ligne de maximum ou minimum, du vecteur  $V$ , vitesse de la figure représentative du champ sur le sol. Pour obtenir  $V$ , il suffit de recommencer l'opération pour un certain nombre d'irrégularités ; les extrémités des vecteurs  $v$  viendront se placer sur un même cercle dont le diamètre est  $V$ . L'établissement d'un tel graphique sur papier polaire s'exécute très rapidement.

Le fait qu'en pratique, dans plus de 30 % des cas, les extrémités des vecteurs  $v$  viennent en effet se placer très exactement sur un cercle, que, dans 40 à 50 % de cas supplémentaires, le diamètre du cercle se trouve, malgré une certaine dispersion des points représentatifs, déterminé sans ambiguïté à 10 % près et en azimut à 10° près, montre que les hypothèses faites sont bien justifiées. L'existence de points aberrants en assez grand

nombre (10 à 20 % lorsque les enregistrements sont relevés sans attacher beaucoup d'importance à la similitude de forme des fluctuations), n'a rien qui puisse surprendre. Il est évident en effet que même dans le cas où il se présente sur le sol des *zones* de maximum ou de minimum régulières, les *lignes* de maximum ou de minimum peuvent, elles, l'être beaucoup moins, présenter des singularités et des discontinuités (cas d'une crête finissant en fourche ou d'une vallée se terminant dans un cratère par exemple).

La proportion de points aberrants constitue une précieuse indication sur l'ordre de grandeur de l'étendue des zones qui, en général, apparaît ainsi comparable à la distance actuelle de nos antennes. Le fait est d'ailleurs confirmé par l'examen de la quasi-période des fluctuations, de l'ordre de quelques secondes lorsque les vitesses de vents sont de l'ordre de 100 m/s. Notons en passant qu'il serait préférable de réduire cette distance dans des expériences ultérieures (quitte à augmenter l'amplitude des fluctuations enregistrées et à augmenter la vitesse de déroulement des enregistreurs pour conserver les mêmes précisions de lecture).

Nous parvenons ainsi aux mêmes conclusions que Srirama Rao et Ramachandra Rao <sup>(2)</sup>; mais, dans les perspectives ici développées, il apparaît évident que les mesures donnant des résultats aberrants doivent être négligées et en aucune manière ne doivent entrer dans des moyennes. Des calculs exécutés par le procédé classique à partir de lignes de maximum ou de minimum discontinues, brisées ou simplement de forte courbure n'ont en effet aucune signification. Par contre, dans l'hypothèse où l'ionosphère ne subit pas de modifications rapides, on peut concevoir qu'à partir des amplitudes observées sur chaque enregistrement, connaissant  $V$  par la méthode du cercle, on pourrait reconstituer la carte du champ au sol et vérifier qu'elle se déplace d'un mouvement uniforme. La multiplication du nombre d'antennes et d'enregistreurs serait évidemment très précieuse.

Dans ces mêmes perspectives, il ne nous semble pas justifié de comparer les allures générales des courbes enregistrées et de mesurer leur décalage global dans le temps <sup>(3)</sup>. Ceci ne pourrait avoir de signification physique que si les diverses fluctuations successives correspondaient à des lignes de maximum et de minimum parallèles entre elles, ce qui ne peut être qu'exceptionnel. L'expérience montre d'ailleurs que dans la grande majorité des cas, des fluctuations inégalement décalées, parfois en sens inverse, fournissent cependant des résultats cohérents, en ce sens que les points représentatifs se placent bien sur le même cercle. Là réside le test le plus convaincant du déplacement général des irrégularités de l'ionosphère, et non pas dans la ressemblance plus ou moins grande des trois enregistrements. Dans le cas où une erreur d'identification d'une fluctuation sur

un des enregistrements est commise, le résultat se trouvera nettement aberrant et sera par conséquent rejeté dans la suite.

On a proposé une variante de la méthode précédente, qui consiste à porter sur un graphique, non plus les vecteurs  $v$  mais leurs inverses  $1/v$ . Les extrémités des vecteurs représentatifs viennent alors se placer sur la figure inverse du cercle précédent; ils s'alignent sur une droite qui, si le rapport d'inversion est convenablement choisi, est tangente au cercle. Il est facile de montrer que la distance d'un point représentatif à la droite se trouve alors être égale à l'erreur correspondante commise sur le diamètre du cercle, en première approximation. A première vue, ce procédé permettrait une évaluation facile d'un écart moyen. En réalité, cette égalité n'est valable que si les écarts individuels des extrémités des vecteurs  $v$  par rapport au cercle sont très petits. Le tracé de la droite moyenne devient très difficile dès que la dispersion des points augmente, et, comme il est bien connu, l'étude statistique, après une telle transformation fonctionnelle des valeurs observées, devient très ardue.

*Résultats.* — L'analyse des résultats peut être faite de deux façons différentes :

1° On peut, sans tenir compte de la vitesse du vent, chercher comment évolue sa direction, en fonction de l'heure locale. Dans ce but, nous portons sur un graphique polaire les résultats des observations, chaque point représentatif étant placé dans la direction du vent à une distance du centre fonction de l'heure. On constate que les points se placent sur une spirale : entre 8 et 10 h les points se placent en grande majorité dans le quadrant N 80° E à N 170° E; de 10 à 12 h les directions se placent en majorité vers le Sud-Ouest; de 12 à 14 h les points sont très dispersés dans le secteur Nord; tandis que de 14 à 18 h on retrouve une nette concentration vers l'Est et le Sud-Est.

Cette répartition ne semble pas varier beaucoup selon la saison, et la rotation, d'ailleurs irrégulière dans le temps, garde le même caractère quel que soit le mois de l'année considéré.

2° On peut porter sur des graphiques les valeurs de composantes Nord-Sud et Est-Ouest en fonction de l'heure et tracer une courbe moyenne à l'aide de laquelle un histogramme peut être établi. On constate alors une rotation des vents, passant du Sud au Sud-Sud-Ouest de 8 à 10 h et de l'Est-Nord-Est au Sud-Est de 13 à 18 h.

Malheureusement le trop petit nombre d'observations vers midi et au cours de la nuit ne permet pas d'apporter de précision sur l'allure de la rotation en dehors des heures ci-dessus.

Il est intéressant de noter que les déplacements électroniques constatés pourraient correspondre en quelque manière aux courants électriques susceptibles d'expliquer les variations diurnes du champ magnétique terrestre (<sup>1</sup>).

Il semblerait cependant qu'il existe un certain déphasage, de l'ordre de 2 à 3 h dans le sens d'une avance des directions constatées (inversées puisqu'il s'agit de transports de charges négatives) sur les directions de courant prévues par les magnéticiens. En particulier, la rotation rapide de  $180^\circ$  annoncée comme devant se produire vers 15 ou 16 h à nos latitudes semble se produire entre 12 et 14 h locales. On peut aussi rapprocher le fait que les courants exigés par les magnéticiens ont une même allure générale en toute saison et la constatation que nous avons signalée d'une absence de variation saisonnière des directions de vents ionosphériques.

(<sup>1</sup>) R. CHEZLEMAS, *Ensemble pour la mesure des vents ionosphériques et de l'absorption ionosphérique* (Centre National d'Études des Télécommunications, 1956).

(<sup>2</sup>) *J. Atmos. Terr. Phys.*, 10, 1957, p. 307-317.

(<sup>3</sup>) C. W. G. COURT, *J. Atmos. Terr. Phys.*, 7, 1955, p. 333.

(<sup>4</sup>) CHAPMAN et BARTELS, *Geomagnetism*, 1, p. 329.

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'inhibition, par la trypsine, de l'effet histamino-déplétif exercé chez le Rat par la sinoménine*. Note de M. LÉON BINET et M<sup>lle</sup> DENISE QUIVY (<sup>1</sup>).

Injectée au Rat par voie péritonéale, la trypsine cristallisée peut, dans les conditions expérimentales indiquées, inhiber dans la majorité des cas l'œdème du museau, déclenché par l'administration de sinoménine; elle empêche en outre, très régulièrement, la déplétion d'histamine au niveau du museau de l'animal.

On admet actuellement qu'il se produit une libération d'histamine au cours du choc trypsique, étudié initialement chez l'animal par Roche et Silva (<sup>2</sup>).

Il nous a paru intéressant de rechercher si l'administration préalable de trypsine altérerait, chez le Rat, l'effet histamino-déplétif d'un produit d'origine végétale, déjà étudié par nous (<sup>3</sup>) : le chlorhydrate de sinoménine.

Nos essais portent systématiquement sur des lots de trois rats mâles, de même âge, et de poids compris entre 220 et 300 g :

le premier animal sert de témoin;

le second reçoit une injection intra-péritonéale de sinoménine (6 mg);

au troisième, on administre d'abord, dans la cavité péritonéale, 20-30 mg de trypsine cristallisée Choay, dissoute dans 2 cm<sup>3</sup> d'eau physiologique; puis, 30 mn après, on procède à l'injection de sinoménine, comme ci-dessus.

*Comportement des animaux ainsi traités.* — La dose choisie de trypsine détermine un choc d'intensité modérée, se traduisant par une apathie marquée.

La sinoménine entraîne généralement, après 30 à 60 mn, une tuméfaction des pattes et du museau, rappelant l'œdème classique du Rat au dextran.

Au contraire, chez les animaux du 3<sup>e</sup> groupe, 60 % des sujets ont été exempts de tout œdème; ces rats sont donc protégés contre l'action de la sinoménine par la trypsine, dont l'effet anti-inflammatoire en clinique et en expérimentation animale a donné lieu à diverses publications <sup>(1)</sup>.

*Dosage de l'histamine tissulaire.* — Chez tous ces rats, sacrifiés 60 mn après l'injection de sinoménine, nous avons dosé, selon notre technique habituelle <sup>(2)</sup>, l'histamine tissulaire, opérant tantôt sur la peau abdominale (épilée 48 h avant l'essai), tantôt sur des lambeaux de peau avoisinant le museau (menton, joues gauche et droite); ces régions sont, on le sait, très riches en histamine <sup>(3)</sup>.

Les résultats obtenus sur sept lots de trois animaux ont été les suivants : une déplétion de l'histamine du museau, atteignant 66,7 %, a été observée pour le 2<sup>e</sup> groupe (sinoménine seule). L'examen statistique des données a d'ailleurs montré l'existence d'une différence significative entre les taux d'histamine de ces animaux (2<sup>e</sup> groupe) et des témoins (1<sup>er</sup> groupe).

Pas de différence significative, au contraire, entre les taux d'histamine des témoins et du 3<sup>e</sup> groupe (trypsine + sinoménine).

Ainsi donc, la trypsine, qui, nous l'avons vérifié, ne provoque pas elle-même, dans ces conditions expérimentales, de décharge d'histamine, empêche la sinoménine d'exercer son action habituelle histamino-déplétive.

(1) Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de M<sup>lle</sup> Geneviève Morlot, C. N. R. S.

(2) *Arg. inst. Biol.*, 10, 1939, p. 93.

(3) L. BINET et D. QUIVY, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1579.

(4) C'est ainsi que l'œdème local du Rat à l'ovalbumine (G. J. BEILER, R. BRENDÉL et J. M. BEILER, *Arch. int. Pharmacodyn.*, 96, 1953, p. 124), au kaolin et à la levure de bière (V. W. ADAMKIEWICZ, W. B. RICE et J. D. Mc COLL, *Canad. J. Biochem.*, 33, 1955, p. 334-339) est inhibé par la trypsine. L'œdème au dextran (local ou généralisé), auquel il convient d'attribuer des caractères spéciaux (M. KRAMER, *Arch. exp. Path. Pharm.*, 228, 1956, p. 302-306), ne cède qu'à des doses très élevées de trypsine (J. M. BEILER, R. BRENDÉL et G. J. MARTIN, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.* 89, 1955, p. 274-276; H. COHEN, M. GRAFF, et W. KLEINBERG, *ibid.*, 88, 1955, p. 517-519).

(5) L. BINET et D. QUIVY, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 655.

(6) W. FELDBERG et A. A. MILES, *J. Physiol.*, 120, 1953, p. 205-213.

#### ENDOCRINOLOGIE. — *Remarques sur le fonctionnement de la thyroïde fœtale chez le Lapin.* Note de MM. **ROBERT COURRIER** et **LOUIS ZIZINE**.

Après injection d'iodure marqué à la lapine gestante, le rapport des radioactivités globulaire et plasmatique est beaucoup plus élevé chez le fœtus que chez la mère. Après l'ablation de la thyroïde de la mère, son rapport H/P s'élève et rejoint les valeurs qu'il a chez les fœtus et qui n'ont pas varié.

Le fonctionnement de la thyroïde embryonnaire et la mise en route de

l'équilibre hypophyso-thyroïdien ont fait l'objet de nombreuses recherches, effectuées chez les Poissons, les Batraciens, les Oiseaux, les Mammifères. Diverses méthodes ont été utilisées mettant en œuvre histophysiologie, cytochimie, biochimie, radioisotopes, cultures d'organes *in vitro*.

L'un de nous s'est intéressé au problème depuis longtemps puisqu'il recherchait, dès 1929 avec M. Aron <sup>(1)</sup>, si les substances thyroïdiennes administrées à la mère pouvaient agir sur le fœtus, en traversant le placenta, et qu'il reprenait le problème en 1944 avec F. Joliot, A. Horeau et P. Süe <sup>(2)</sup> à l'aide d'une thyroxine et d'un iodure marqués.

Il est impossible de rappeler ici tous les faits accumulés depuis. La perméabilité du placenta aux substances iodées a été envisagée aussi par B. Nataf, M. Sfez, R. Michel et J. Roche <sup>(3)</sup>, par Hall et Myant <sup>(4)</sup>, par Postel <sup>(5)</sup>, etc.

On sait maintenant que l'iode radioactif, injecté sous forme d'iodure à la mère, est fixé par la thyroïde fœtale. Plusieurs auteurs ont noté ce fait, en particulier A. Jost, M. Marois et F. Morel <sup>(6)</sup> qui ont bien précisé certaines modalités réactionnelles de la thyroïde fœtale chez le Lapin. La preuve de synthèses hormonales réalisées par la thyroïde embryonnaire a été fournie par plusieurs chercheurs : Koneff, Nichols, Wolff et Chaïkoff <sup>(7)</sup> chez le fœtus de Vache; Gorbman, Lissitzky, Michel et Roche <sup>(8)</sup> sur le même matériel; Waterman et Gorbman <sup>(9)</sup> chez le fœtus de Lapin; pour l'embryon de Poulet, plusieurs groupes de chercheurs, en particulier Blanquet, Stoll, Maraud et Capot <sup>(10)</sup>, Trunnel et Wade <sup>(11)</sup>; Gcloso <sup>(12)</sup> pour le Rat; Barnes et ses collaborateurs <sup>(13)</sup> chez le Mouton.

On a l'impression que la différenciation biochimique semble précéder la différenciation histologique et que la mise en route de la fonction thyroïdienne s'effectue dans le temps par étapes successives.

Nous signalerons aussi que l'action des antithyroïdiens sur la thyroïde embryonnaire a été étudiée par Hughes <sup>(14)</sup>, par Adams et Bell <sup>(15)</sup>, par A. Tixier-Vidal <sup>(16)</sup>, par Nikitovitch et Knobil <sup>(17)</sup>, par Postel <sup>(5)</sup>, et tout récemment par A. Jost <sup>(18)</sup>.

Au cours de recherches effectuées chez le Lapin, nous nous sommes attachés au problème de l'iode hormonal circulant. Nous avons utilisé dans ce but le rapport des radioactivités globulaire et plasmatique (ou rapport H/P), après injection d'iode 131. Nous avons vérifié à maintes reprises qu'il s'agissait d'un bon critère de l'activité thyroïdienne, dans des conditions bien déterminées <sup>(19)</sup>.

Dans une première série de recherches, le protocole suivant a été adopté. Des lapines ont reçu, au 28<sup>e</sup> jour de la gestation, une injection intraveineuse de <sup>131</sup>I sans entraîneur. Vingt-quatre heures plus tard, les animaux ont été sacrifiés. Les sangs des mères et des fœtus ont été recueillis sur héparine et centrifugés; des mesures de radioactivité ont été effectuées sur des échantillons d'hématies et de plasma minutieusement pesés, et le

rapport des activités globulaire et plasmatique a été déterminé pour chacun des sangs.

Sur le tableau suivant figurent les résultats moyens obtenus chez six lapines gestantes.

	Rapport $\frac{H}{P}$ .		Rapport $\frac{H}{P}$ .
1. { Mère.....	0,42	4. { Mère.....	0,49
{ Fœtus (9).....	$0,79 \pm 0,04$	{ Fœtus (4).....	$0,70 \pm 0,04$
2. { Mère.....	0,35	5. { Mère.....	0,38
{ Fœtus (6).....	$0,72 \pm 0,03$	{ Fœtus (7).....	$0,76 \pm 0,05$
3. { Mère.....	0,31	6. { Mère.....	0,42
{ Fœtus (6).....	$0,76 \pm 0,02$	{ Fœtus (7).....	$0,79 \pm 0,04$

Dans un autre groupe d'expériences, les mêmes opérations ont été effectuées chez des lapines au 22<sup>e</sup> jour de la gestation. Le protocole expérimental a été strictement identique à celui qui vient d'être décrit. Les résultats ont été groupés sur le tableau suivant :

	Rapport $\frac{H}{P}$ .		Rapport $\frac{H}{P}$ .
1. { Mère.....	0,39	2. { Mère.....	0,36
{ Fœtus (9).....	$0,72 \pm 0,04$	{ Fœtus (6).....	$0,76 \pm 0,05$

Dans une troisième série, nous nous sommes proposés d'interroger la fonction thyroïdienne chez des fœtus de Lapin, après avoir pratiqué une thyroïdectomie totale chez la mère au 23<sup>e</sup> jour de la gestation. Cinq jours après l'ablation de la thyroïde, l'<sup>131</sup>I a été administré aux lapines par voie intraveineuse. Vingt-quatre heures après l'injection, les animaux ont été sacrifiés; les sangs des mères et des fœtus ont été recueillis et le rapport H/P a été déterminé. Le tableau suivant rend compte des résultats obtenus :

	Rapport $\frac{H}{P}$ .		Rapport $\frac{H}{P}$ .
1. { Mère.....	0,71	2. { Mère.....	0,77
{ Fœtus (3).....	$0,75 \pm 0,03$	{ Fœtus (4).....	$0,74 \pm 0,02$

Cette Note préliminaire est destinée avant tout à enregistrer des résultats numériques. Il est certain que le rapport H/P est bien différent chez le fœtus et chez la mère, où il paraît déjà assez élevé. La thyroïdectomie pratiquée chez la mère a modifié le rapport de celle-ci, mais elle n'a exercé aucune influence sur celui du fœtus. Chez la mère en déficience thyroïdienne, le rapport devient semblable à celui que présente le fœtus normal. On serait tenté d'en déduire que la thyroïde du fœtus de Lapin, bien qu'opérant la synthèse d'hormones iodées, est incapable de les excréter. Le rapport H/P étant basé sur une différence de perméabilité des hématies



aux iodes organique et anorganique, nous avons étudié les globules rouges du sang fœtal et constaté qu'ils se comportent *in vitro* comme ceux du sang maternel quand on les met en contact avec de la thyroxine radioactive dans l'appareil de Warburg. De plus, nous avons mesuré, après précipitation à l'acide trichloracétique, l'iode radioactif lié aux protéines du plasma (P. B.  $^{131}\text{I}$ ) : dans toutes les déterminations, un parallélisme étroit a été enregistré entre les valeurs de H/P et le taux de P. B.  $^{131}\text{I}$ .

Ces constatations pourraient conduire à l'idée d'une déficience des hormones thyroïdiennes dans le sang fœtal du Lapin. Cependant la réaction de la thyroïde fœtale aux antithyroïdiens démontre que cette glande peut libérer des hormones; cette réaction a été vérifiée chez le Cobaye et chez le Rat. Dans cette dernière espèce, elle se produit encore après hypophysectomie de la mère [Nikitovitch et Knobil (<sup>17</sup>)], mais elle n'apparaît plus après hypophysectomie du fœtus [A. Jost (<sup>18</sup>)]. Elle semble donc le témoignage d'un équilibre hypophyso-thyroïdien à l'intérieur même du fœtus.

Il est néanmoins possible que l'excrétion des hormones thyroïdiennes dans le sang par la thyroïde fœtale du Lapin (près du terme et même quelques jours après la naissance) soit si peu importante qu'elle n'exerce pas d'influence décelable sur le rapport H/P, dominé alors par les iodures (<sup>20</sup>).

(<sup>1</sup>) R. COURRIER et M. ARON, *C. R. Soc. Biol.*, **100**, 1929, p. 839.

(<sup>2</sup>) F. JOLIOT, R. COURRIER, A. HOREAU et P. SÛE, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 769.

(<sup>3</sup>) *C. R. Soc. Biol.*, **150**, 1956, p. 324; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **39**, 1957, p. 233.

(<sup>4</sup>) *J. Physiology*, **133**, 1956, p. 181.

(<sup>5</sup>) *Endocrinology*, **60**, 1957, p. 53.

(<sup>6</sup>) *C. R. Soc. Biol.*, **143**, 1949, p. 142; **146**, 1952, p. 1066.

(<sup>7</sup>) *Endocrinology*, **43**, 1949, p. 242.

(<sup>8</sup>) *Endocrinology*, **51**, 1952, p. 546; *C. R. Soc. Biol.*, **143**, 1951, p. 1642.

(<sup>9</sup>) *Anat. Record*, **117**, 1953, p. 612.

(<sup>10</sup>) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **35**, 1953, p. 627; MARAUD, STOLL, MACARIO et BLANQUET, *Ann. Endocrin.*, **13**, 1954, p. 607.

(<sup>11</sup>) *J. Clin. Endocrin.*, **15**, 1955, p. 107.

(<sup>12</sup>) *C. R. Soc. Biol.*, **150**, 1956, p. 2140.

(<sup>13</sup>) BARNES, WARNER, MARKS et BUSTAD, *Endocrinology*, **60**, 1957, p. 325.

(<sup>14</sup>) *Endocrinology*, **34**, 1944, p. 69.

(<sup>15</sup>) *Anat. Record*, **104**, 1949, p. 421.

(<sup>16</sup>) *C. R. Soc. Biol.*, **148**, 1954, p. 889.

(<sup>17</sup>) *J. Clin. Endocrin.*, **15**, 1955, p. 837.

(<sup>18</sup>) Séance de la Société de Biologie du 13 juillet 1957.

(<sup>19</sup>) COURRIER, MOREL, COLONGE et ANDRÉ, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 423.

(<sup>20</sup>) Pour Gorbman et ses collaborateurs (<sup>8</sup>), les iodures dominent dans le sang du fœtus de Vache. Le catabolisme des hormones devant être très rapide chez le fœtus, nous étudions le rapport H/P après un temps plus court.



BIOLOGIE. — *La base génétique et l'influence du milieu sur la différenciation sexuelle de l'Anguille*. Note (\*) de M. **UMBERTO D'ANCONA**.

Les civelles du littoral tyrrhénien de la péninsule italienne et celles des lagunes de l'Adriatique Nord présentent un rapport différent des sexes, dû probablement à une base génétique. Sur une partie des individus à détermination plus labile, la température plus élevée peut agir en déviant la différenciation vers le sexe mâle. On conclut que chez l'Anguille des influences du milieu peuvent se superposer à la détermination génétique du sexe.

A plusieurs reprises [Grassi <sup>(1)</sup>, D'Ancona <sup>(2)</sup>, Rodolico <sup>(3)</sup>, Tesch <sup>(4)</sup>, Gandolfi-Hornyold <sup>(5)</sup>], on a affirmé que le sexe des anguilles était déterminé d'une manière labile et qu'il pouvait être influencé ou dévié par les conditions du milieu. Toutefois, jusqu'ici, aucune preuve satisfaisante n'avait été fournie à l'appui de cette thèse.

Afin de démontrer avec certitude la superposition des influences du milieu sur une base génétique de la détermination sexuelle, nous avons procédé à divers élevages expérimentaux de jeunes anguilles (civelles). Ces anguilles, d'une longueur de 64 à 69 mm provenaient de deux différentes parties de la côte italienne : d'une part de l'embouchure de l'Arno sur la côte tyrrhénienne, où dominant les anguilles mâles, d'autre part des eaux bordant la lagune de Venise, où on trouve un pourcentage plus élevé de femelles.

Ces civelles ont été divisées en sept lots répartis en trois élevages réalisés entre 1938 et 1944. Pour différentes raisons, les résultats de ces expériences n'ont pu être publiés jusqu'ici.

Chaque élevage comprenait un lot témoin laissé à la température ambiante et un ou deux lots placés dans des bassins réchauffés. Les conditions de nourriture, d'éclairement, de renouvellement d'eau étaient identiques dans tous les cas. Chaque lot, comptant une centaine de sujets, était élevé dans des aquariums à eau courante placés à l'intérieur du laboratoire. Chaque bassin avait une capacité de 75 l environ.

*Premier élevage* : Des civelles provenant de la lagune de Venise (Malcontenta) ont été élevées de mai 1938 à avril 1941. Le lot A, lot témoin, a été laissé à la température ambiante variant, suivant la saison, de 8 à 21° C. Le lot B a été maintenu pendant sept mois de 1938 à une température supérieure de 3 à 4° à la température ambiante.

*Deuxième élevage* : Des civelles provenant de l'embouchure de l'Arno, ont été élevées de janvier 1939 à novembre 1942. Le lot C, lot témoin, a été laissé à la température ambiante (8 à 21° C). Le lot D a été soumis pendant onze mois, au cours de la première année, à une température supérieure de 3 à 5° à la température ambiante.

*Troisième élevage* : Des civelles de la lagune de Venise (Malcontenta) ont été élevées de fin mai 1941 à octobre 1944. Le lot E, lot témoin, a été laissé à la température ambiante (8 à 22° C). Le lot F a été soumis pendant quatre mois (de mai à septembre 1941) à une température supérieure de 12 à 16° à la température ambiante. Le lot G a été soumis durant les hivers 1941-1942, 1942-1943 et 1943-1944 à un chauffage de 10 à 12° afin d'éviter tout abaissement de température et maintenir celle-ci plus ou moins constante en hiver et en été. Il y a lieu toutefois de noter que pendant l'hiver 1943-1944, il y a eu des variations de température dues à l'irrégularité de la distribution d'eau et d'électricité résultantes à la guerre.

Périodiquement, quelques exemplaires ont été prélevés pour procéder à l'examen histologique des gonades. Il a été tenu compte de la mortalité.

On a constaté que les anguilles d'un même bassin n'ont pas eu une croissance uniforme et que la croissance a été plus forte dans les bassins réchauffés.

En examinant les exemplaires dont la taille a dépassé 20 cm de long (les individus morts et ceux qui n'ont pas atteint une telle longueur ayant été exclus) on peut se rendre compte des résultats obtenus ainsi que l'indique le tableau ci-après :

Lot.	Indifférenciés.	Intersexuels.	Mâles.	Femelles.	Total.
A.....	—	6	4	2	12
B.....	—	2	11	1	14
C.....	5	6	6	—	17
D.....	6	4	11	—	21
E.....	—	—	4	3	7
F.....	—	—	5	—	5
G.....	1	3	11	—	15

Ces résultats seront examinés en détail dans un Mémoire plus complet dans lequel seront également exposés les critères suivis pour évaluer le degré de différenciation des gonades.

Je me bornerai ici à dire que par le calcul du  $\chi^2$  on a déterminé le degré de significativité des différences observées dans les divers lots. Il en résulte que peuvent être considérées comme significatives :

- les différences constatées entre les lots A et B du premier élevage;
- les différences constatées entre les lots E et G du troisième élevage;
- les différences constatées entre le lot C du deuxième élevage et le lot E du troisième élevage.

On peut donc dire que dans les premier et troisième élevage on a pu grâce à une élévation de la température, obtenir un nombre sensiblement plus élevé de mâles et que, les conditions du milieu étant égales, dans un lot de civelles en provenance de la côte tyrrhénienne, on trouve un pour-

centage plus élevé de mâles que dans un lot de civelles en provenance de l'Adriatique.

En se basant sur les résultats de cette série d'expériences, je crois qu'on peut conclure que la proportion des individus à orientation sexuelle mâle ou femelle est différente selon qu'il s'agit de civelles du littoral tyrrhénien ou de civelles de la lagune de Venise. Cette différence est probablement à base génétique et consécutive à une migration sélective. Sur un tel substratum génétique (polyfactoriel ?) le milieu, et en particulier la température, peut avoir une influence sur la détermination du sexe en orientant, dans notre cas vers le sexe mâle, les individus à détermination intermédiaire, moins bien définie.

La différenciation sexuelle dépend de la taille de l'individu plutôt que de son âge.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Comit. Talass. It.*, **67**, 1919.

(<sup>2</sup>) *Comit. Talass. It.*, **111**, 1924; *Arch. Ocean. Limnol.*, **2**, 1943, p. 159.

(<sup>3</sup>) *Pubbl. Staz. Zool. Napoli*, **13**, 1933, p. 180.

(<sup>4</sup>) *Journ. Cons. Int. Expl. Mer.*, **3**, 1928, p. 52.

(<sup>5</sup>) *Bull. Mus. Hist. Nat.*, **3**, 1931, p. 223.

(Institut de Zoologie et d'Anatomie comparée de l'Université de Padoue.)

M. P. FALLOT dépose sur le Bureau de l'Académie, de la part du Service géologique du Maroc, dont il est le Conseiller :

1° *Carte géologique de la terminaison nord-occidentale de l'Anti-Atlas, région de Goulimine et du Dra-inférieur*, par M. G. CHOUBERT, avec la collaboration de MM. G. COLO, J. HINDERMEYER, H. HOLLARD, P. KUNTZ, M<sup>lle</sup> C. PETITOT, MM. H. SALVAN, R. AMBROGGI, R. BOURGIN et P. TALTASSE, Rabat, 1955.

2° *Notes du Service géologique du Protectorat de la République française au Maroc*, n°s 123 et 125 (t. 11, 176 p., 5 pl. et t. 12, 163 p., 5 pl., 1955).

3° P. JODOT; *Les subdivisions du Pliocène dans le Nord de l'Afrique (Algérie-Maroc) d'après les faunes de Mollusques continentaux* (Notes et Mémoires, n° 126, 112 p., 8 pl. 1955).

4° JEAN BOULADON, GEORGES JOURAVSKY et CHRISTIAN COLSON, *Les gisements de manganèse volcanogènes de Tiouine (Infra-cambrien du Sud marocain)* (Notes et Mémoires du Service géologique de l'Empire chérifien, n° 127, 1955, 180 p., 15 pl.).

5° *Notes du Service géologique de l'Empire chérifien*, t. 13, 1955, 190 p. avec planches.

M. BERNHARD PEYER, Correspondant pour la Section de Géologie, adresse en hommage à l'Académie, l'ensemble de ses travaux et notamment les

Ouvrages suivants : *Geschichte der Tierwelt; Die Biologischen arbeiten des arztes Johannes Von Muralt 1645-1733.*

M. **HENRI BESAIRIE**, Correspondant pour la même section, fait hommage d'un fascicule multcopié, écrit en collaboration avec M. **LÉON DELBOS** : *Carrières et Matériaux de Madagascar*, formant le n° 80 des *Travaux du Bureau Géologique de Tananarive*.

### CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la réunion du **II<sup>e</sup> CONGRÈS DE LA SOCIÉTÉ INTERNATIONALE POUR L'ÉTUDE DES CORPS GRAS**, qui se tiendra à Paris du 21 au 23 octobre 1957, et invitée à y prendre part.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Consiglio Nazionale delle ricerche *Organizzazione generale del C. N. R. nel 1957.*

2° *Tour d'horizon, colloque pédagogique de Nhatrang*, consacré aux Sciences naturelles. Mission française d'enseignement et de coopération culturelle à Saïgon.

ALGÈBRE. — *Théorèmes de transfert de certaines propriétés de l'anneau  $A[\theta]$ , extension simple entière de A.* Note de M. **GUY MAURY**, présentée par M. Gaston Julia.

On cherche à quelle condition portant sur les polynômes de  $A[x]$  dont  $\theta$  est racine, certaines propriétés de A sont encore vraies pour  $A[\theta]$ ,  $\theta$  étant entier sur A. Ainsi on examine le cas  $A[\theta]$  local, A l'étant, puis  $A[\theta]$  local régulier, A l'étant. La partie la plus importante est relative au cas  $A[\theta]$  normal (Noetherien, sans diviseur de zéro, intégralement clos), A l'étant.

1. *Préliminaires.* — Soit A un anneau local d'idéal maximal P plongé dans un anneau B commutatif et soit  $\theta$  un élément de B. Nous désignons par  $A[\theta]$  l'anneau, ensemble des sommes finies  $\sum a_i \theta^i$ ,  $a_i \in A$ . Soit  $P^*$  l'idéal engendré par P dans  $A[\theta]$ , c'est-à-dire l'ensemble des  $\sum p_i \theta^i$ ,  $p_i \in P$ .  $P^*$  est propre si et seulement si  $\theta$  n'est pas racine d'un polynôme  $1 + \sum p_i x^i = 0$ ,  $p_i \in P$ . A chaque polynôme  $f = a_0 + \dots + a_n x^n$  de  $A[x]$  dont  $\theta$  est racine, — il y a au moins le polynôme 0, — faisons correspondre le polynôme  $\bar{f} = \bar{a}_0 + \dots + \bar{a}_n x^n$  de  $(A/P)[x]$ ,  $\bar{a}_i$  étant la classe de  $a_i$  dans  $A/P$ .

a. Si  $P^*$  est propre, considérons  $A[\theta]/P^*$  :

1° S'il n'y a pas de  $\bar{f}(x) \neq 0$ ,  $A[\theta]/P^*$  est isomorphe à  $A/P[x]$ .

2° S'il y a un  $\bar{f}(x) \neq 0$  et soit  $\bar{\varphi}$  un polynôme non nul de plus petit degré parmi les  $\bar{f}$  et soit  $\bar{\varphi} = \prod_{i=1}^q \bar{\varphi}_i(x)$ , la décomposition de  $\bar{\varphi}$  en facteurs premiers dans

$(A/P)[x]$ .  $A[\theta]/P^*$  est isomorphe à  $(A/P)[x]/(\bar{\varphi}(x))$ . Soit  $\bar{\varphi}_i(x) = \bar{\beta}_0 + \dots + \bar{\beta}_{n_i} x^{n_i}$ ,  $\bar{\beta}_i \in A/P$ , considérons  $\varphi_i(x) = \beta_0 + \dots + \beta_{n_i} x^{n_i}$ , où  $\beta_i$  est un représentant de  $\bar{\beta}_i$ . Alors les idéaux de  $A[\theta]$ , dont l'intersection avec  $A$  est  $P$ , sont au nombre de  $q$ , engendrés respectivement par  $\varphi_i(\theta)$  et  $P$  dans  $A[\theta]$ ,  $i = 1, \dots, q$ .

b. Si  $P^*$  n'est pas propre, ce qui ne peut se produire si  $\theta$  est entier sur  $A$ , alors il n'y a pas d'idéaux de  $A[\theta]$  dont l'intersection avec  $A$  est  $P$ .

2. *Condition nécessaire et suffisante pour que  $A$  étant local, et  $\theta$  entier sur  $A$ ,  $A[\theta]$  soit local.* — Si  $\theta$  est entier sur  $A$ , local, d'idéal maximal  $P$ , nous sommes dans le cas a, 2° précédent; les seuls idéaux maximaux de  $A[\theta]$  sont les idéaux engendrés par  $P$  et les  $\varphi_i(\theta)$ ,  $i = 1, \dots, q$ , dans  $A[\theta]$ . Donc : une condition nécessaire et suffisante pour que  $A[\theta]$  soit local,  $A$  l'étant,  $\theta$  étant entier sur  $A$ , est que  $\bar{\varphi} = [\bar{\varphi}'(x)]^\lambda$ ,  $\lambda \geq 1$ ,  $\bar{\varphi}'(x)$  irréductible dans  $(A/P)[x]$ . Dans le cas  $\lambda = 1$ ,  $\bar{\varphi}$  irréductible dans  $(A/P)[x]$ , l'idéal maximal de  $A[\theta]$  est  $P^*$ . Dans le cas  $\lambda > 1$ , il est engendré par  $P$  et  $\varphi'(\theta)$  dans  $A[\theta]$ .

3. *Condition nécessaire et suffisante pour que,  $A$  étant local régulier et  $\theta$  entier sur  $A$ ,  $A[\theta]$  soit local, régulier.* — Avec les mêmes notations, une condition nécessaire et suffisante pour que  $A[\theta]$  soit local régulier,  $A$  l'étant,  $\theta$  étant entier sur  $A$ , est qu'il existe un polynôme de  $A[x]$ ,  $\varphi(x)$ , de plus petit degré parmi les polynômes non nuls de  $A[x]$  dont  $\theta$  est racine, tel que :

(1) Il soit unitaire et irréductible dans  $\bar{A}[x]$ .

(2)  $\bar{\varphi}(x) = [\bar{\varphi}'(x)]^\lambda$ ,  $\lambda \geq 1$ ,  $\bar{\varphi}'(x)$  irréductible dans  $(A/P)[x]$ .

(3) Si  $\lambda > 1$ , le reste de la division de  $\varphi(x)$  par  $\varphi'(x)$  n'ait pas tous ses coefficients dans  $P^2$ .

4. *Condition nécessaire et suffisante pour que  $A[\theta]$  soit intégralement clos, sans diviseur de zéro,  $\theta$  étant entier sur  $A$ , et  $A$  étant noëthérien, sans diviseur de zéro, intégralement clos.* — Rappelons qu'une condition nécessaire et suffisante pour qu'un anneau d'intégrité noëthérien  $B$  soit intégralement clos est que :

(1) pour tout idéal premier  $P$  de rang 1 de  $B$ , en posant  $S = B - P$ ,  $B_S$  soit intégralement clos;

(2) tout idéal principal de  $B$  n'ait pas de diviseurs premiers immergés.

$A$  étant noëthérien, intégralement clos, sans diviseur de zéro, une condition nécessaire et suffisante pour que,  $\theta$  soit entier sur  $A$ , et  $A[\theta]$  sans diviseur de zéro, est qu'il existe un polynôme  $\varphi(x)$  non nul de  $A[x]$  de plus petit degré possible parmi ceux dont  $\theta$  est racine, unitaire et irréductible dans  $\bar{A}[x]$ . Nous

supposerons ceci réalisé dans la suite (condition H);  $\bar{A}$  est le corps des quotients de  $A$ .

Soit  $P$  un idéal premier de rang 1 de  $A$ , posons  $S = A - P$ .  $A_s$  est un anneau local régulier de dimension 1, d'idéal maximal  $P_s$ . Soit  $\bar{\varphi}_{P_s}$  le polynôme

déduit de  $\varphi$  par passage aux classes de  $A_s/P_s$  et soit  $\prod_{i=1}^q \bar{\varphi}_i^{z_i}(x)$ , sa décomposition dans  $(A_s/P_s)[x]$  en facteurs premiers. Si  $\bar{\varphi}_i(x) = \bar{\beta}_0 + \dots + \bar{\beta}_{n_i} x^{n_i}$ ,  $\bar{\beta}_i \in A_s/P_s$ , considérons  $\varphi_i(x) = \beta_0 + \dots + \beta_{n_i} x^{n_i}$ , où  $\beta_i \in A_s$  et un représentant de  $\bar{\beta}_i$ . Alors la condition nécessaire et suffisante pour que (1) soit réalisée dans  $B = A[\theta]$  est que pour tout idéal premier  $P$  de  $A$  de rang 1, on ait la condition (C) suivante :

(C) Si  $\alpha_i > 1$ , le reste de la division de  $\varphi(x)$  par  $\varphi_i(x)$  n'a pas ses coefficients tous dans  $P_s^2$ .

Sous les hypothèses faites sur  $A$  et  $A[\theta]$ , on peut montrer que si (1) est réalisée dans  $A[\theta]$ , (2) l'est. Il en résulte que : une condition nécessaire et suffisante pour que  $A[\theta]$  soit intégralement clos, sans diviseur de zéro,  $\theta$  étant entier sur  $A$ ,  $A$  étant intégralement clos, noëthérien et sans diviseur de zéro, est que l'on ait la condition (H) et que pour tout idéal premier  $P$  de rang 1 de  $A$ , on ait la condition (C).

5. *Remarque.* — Dans un ordre d'idée voisin, signalons encore la propriété suivante :

Pour que  $A[\theta]$ , extension simple, entière, sans diviseur de zéro de l'anneau d'intégrité  $A$ , soit un  $A$ -module libre, il est évidemment suffisant, mais il est aussi nécessaire qu'il existe un polynôme  $\varphi(x)$  de  $A[x]$  de plus petit degré possible parmi les polynômes de  $A[x]$  dont  $\theta$  est racine, unitaire et irréductible dans  $\bar{A}[x]$ ,  $\bar{A}$  étant le corps des quotients de  $A$ .

#### ALGÈBRE. — *Sur la théorie générale des produits réguliers.*

Note (\*) de M. **MIHAIL BENADO**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Cette Note contient quelques résultats concernant le problème de l'isomorphisme des décompositions d'un groupe en produit régulier des sous-groupes.

1. Quant aux définitions et aux notations utilisées dans la présente Note, je renvoie le lecteur à mon travail <sup>(1)</sup> ainsi qu'à mes Notes antérieures <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>; je pose en outre, en vue de la formulation des résultats de cette Note, les définitions suivantes :

1.1. DÉFINITION. — Soient  $\mathcal{G}$  un  $\Sigma$ -groupe <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup> et  $X$  un  $\Sigma$ -sous-groupe de  $\mathcal{G}$ ; soit, d'autre part,  $q$  une commutatrice <sup>(3)</sup> quelconque de la structure de Lie <sup>(3)</sup>  $S_\Sigma(\mathcal{G})$  de tous les  $\Sigma$ -sous-groupes de  $\mathcal{G}$ . J'appelle  $\Sigma$ - $q$ -centre du  $\Sigma$ -sous-

groupe  $X \in S_{\Sigma}(\mathcal{G})$  et je désigne par  $\mathfrak{z}(X; q)$ , le plus grand  $\Sigma$ -sous-groupe de  $\mathcal{G}$  tel que  $\mathfrak{z}(X; q) \leq X$  et tel que  $q(X, \mathfrak{z}(X; q)) = E$  (= sous-groupe identique de  $\mathcal{G}$ ).

L'existence de  $\mathfrak{z}(X; q)$  résulte essentiellement de l'axiome  $\mathcal{K}6$  de  $(^3)$ ; ce  $\Sigma$ -sous-groupe de  $\mathcal{G}$  est en outre invariant par tous les  $\Sigma$ -endomorphismes  $\omega$  de  $X$  tels que  $X\omega = X$ , comme cela résulte aisément des axiomes  $\mathcal{K}9$  et  $\mathcal{K}11$  de  $(^3)$ . Le  $\Sigma$ - $q$ -centre de  $X$  est donc a fortiori un diviseur normal ordinaire de  $X$ . Remarquons encore que si l'on pose  $k(X, Y) = X \circ Y$ ,  $X, Y \in S_{\Sigma}(\mathcal{G})$  [voir l'exemple 1 ou 2 de  $(^3)$ !] on obtient la notion classique de  $\Sigma$ -centre de  $X$  et l'on a évidemment  $\mathfrak{z}(X; k) \leq \mathfrak{z}(X; q)$ .

Pour  $X = \mathcal{G}$ , je pose simplement  $\mathfrak{z}(\mathcal{G}; q) = Z(q)$ .

1.2. DÉFINITION. — Sous les suppositions et les notations de la définition 1.1, j'appelle  $q$ -commutateur de  $X$  le  $\Sigma$ -sous-groupe  $q(X, X)$ .

C'est évidemment  $(^3)$  un sous-groupe de  $X$ ; en outre  $q(X, X)$  est permis par tous les  $\Sigma$ -endomorphismes de  $X$ . Remarquons enfin que si  $k(X, Y) = X \circ Y$  avec  $X, Y \in S_{\Sigma}(\mathcal{G})$  [voir l'exemple 1 ou 2 de  $(^3)$ ] on obtient la notion ordinaire de (premier) sous-groupe commutateur de  $X$ .

1.3. DÉFINITION. — Soient  $\mathcal{G}$  un  $\Sigma$ -groupe et

$$(1) \quad \mathcal{G} = (X^R)_{i \in I} G_i = (X^R)_{j \in J} H_j$$

deux décompositions quelconques de  $\mathcal{G}$  en produit régulier  $(^1)$  (tout court!) des  $\Sigma$ -sous-groupes  $G_i$ ,  $i \in I$ , d'une part, et  $\Sigma$ -sous-groupes  $H_j$ ,  $j \in J$ , d'autre part; ici  $I, J$  sont des ensembles non vides, mais par ailleurs arbitraires, d'indices  $(^3)$ .

Soient maintenant  $\alpha_i$ ,  $i \in I$  et  $\beta_j$ ,  $j \in J$  les systèmes de Fitting de  $\Sigma$ -endomorphismes de décomposition régulière  $(^1)$  de la première (de gauche à droite) et de la seconde des décompositions (1) respectivement.

Cela posé, j'appelle (*premier*) *centre structurel* de la paire de décompositions régulières (1) le  $\Sigma$ -sous-groupe

$$(2) \quad \mathfrak{Z}_1 = \overline{\bigvee_{\substack{i \in I \\ j \in J}} (G_i^* \beta_j \alpha_i \vee \bar{H}_j^* \alpha_i \beta_j)},$$

où l'opération  $\bar{X}$  signifie  $(^1)$  le diviseur normal ordinaire engendré dans  $\mathcal{G}$  par le  $\Sigma$ -sous-groupe  $X$  de  $\mathcal{G}$  et où  $\vee$  signifie naturellement l'union au sens de la théorie des groupes  $(^1)$ .

Dans (2) on a du reste posé comme à l'ordinaire  $(^1)$ ,  $(^3)$ ,  $(^4)$

$$(2') \quad \begin{cases} G_i^* = \bigvee_{l \in I - \{i\}} G_l & (i \in I), \\ H_j^* = \bigvee_{k \in J - \{j\}} H_k & (j \in J). \end{cases}$$

Remarquons que si les (1) sont des décompositions *directes*  $(^8)$ , on en obtient le (*premier*) centre structurel introduit par Alexander Kurosch  $(^5)$ ,  $(^6)$ .

2. Soit  $\mathcal{G}$  un  $\Sigma$ -groupe. Les commutatrices  $q$  de la structure  $S_\Sigma(\mathcal{G})$  que nous allons considérer dans ce qui suit, sont caractérisées par les axiomes  $\mathcal{K} 1$ ,  $\mathcal{K} 2$ ,  $\mathcal{K} 3$  ( $Dq$ ),  $\mathcal{K} 6$ ,  $\mathcal{K} 7$ ,  $\mathcal{K} 8$ ,  $\mathcal{K} 9$ ,  $\mathcal{K} 10$ ,  $\mathcal{K} 11$  et  $\mathcal{K} 12$  ainsi que par l'axiome suivant :

$\mathcal{K} 9'$ . On a  $q(X \vee X \circ Y, Y) \leq q(X, Y)$  pour chaque couple  $X, Y \in S_\Sigma(\mathcal{G})$ .

L'ensemble de toutes les commutatrices de  $S_\Sigma(\mathcal{G})$  satisfaisant aux axiomes précédents, nous allons le désigner par  $\bar{Q}_0(S_\Sigma(\mathcal{G}))$ ; on a évidemment  $\bar{Q}_0(S_\Sigma(\mathcal{G})) \subseteq \bar{Q}(S_\Sigma(\mathcal{G}))$  <sup>(\*)</sup>. Mais il importe de remarquer que tous les exemples de commutatrices que j'ai indiqués dans <sup>(3)</sup> satisfont à l'axiome  $\mathcal{K} 9'$ ; en outre, tous les résultats de <sup>(4)</sup> (et tout particulièrement le théorème 2.4) subsistent même si l'on se borne à la considération de  $\bar{Q}_0(S_\Sigma(\mathcal{G}))$  [au lieu de  $\bar{Q}(S_\Sigma(\mathcal{G}))$ ] : c'est que les démonstrations des résultats de <sup>(4)</sup> ne dépendent nullement de l'axiome  $\mathcal{K} 9'$  ci-dessus.

3. PRINCIPAUX RÉSULTATS. — 3.1. THÉORÈME. — Soient  $\mathcal{G}$  un  $\Sigma$ -groupe et  $G_i$ ,  $i \in I$  des  $\Sigma$ -sous-groupes de  $\mathcal{G}$  tels que  $\mathcal{G} = \bigvee_{i \in I} G_i$  et tels que pour une  $q \in \bar{Q}_0(S_\Sigma(\mathcal{G}))$  et pour une certaine partition de  $I$  en deux sous-ensembles non vides  $I'$ ,  $I''$  (donc  $I' \cup I'' = I$ ,  $I' \cap I'' = \emptyset =$  l'ensemble vide), on ait  $q(\mathcal{G}, G_{I'}) \wedge q(\mathcal{G}, G_{I''}) = E$  où l'on a posé  $G_{I'} = \bigvee_{i \in I'} G_i$ ,  $G_{I''} = \bigvee_{i \in I''} G_i$ . Les propriétés suivantes sont alors toujours en puissance : 1° on a

$$Z(q) = (\bar{G}_{I'} \vee Z(q)) \wedge (\bar{G}_{I''} \vee Z(q));$$

2° si l'on a  $I' = \{i\}$  et  $I'' = I - \{i\}$  et si  $q(\mathcal{G}, G_i) \wedge q(\mathcal{G}, G_{I'}) = E$  [voir les définitions (2')] pour chaque  $i \in I$ , alors on a la décomposition directe

$$\mathcal{G}/Z(q) = \left( \bigvee_{i \in I} G_i \vee Z(q) \right) / Z(q);$$

3° si l'on a  $\mathcal{G} = \left( \bigvee_{i \in I} X_i^{R_{I'}} \right) G_i$  c'est-à-dire <sup>(\*)</sup> si  $\mathcal{G}$  est le produit  $Y_q$ -régulier des  $G_i$ ,  $i \in I$  et si en outre  $\alpha_i$ ,  $i \in I$  signifie le système de Fitting d'endomorphismes de décomposition régulière qui  $y$  est associé <sup>(4)</sup>, alors on a  $Z(q)\alpha_i \leq Z(q)$  pour chaque  $i \in I$  et  $\mathcal{G}/Z(q) = \left( \bigvee_{i \in I} \right) (\mathcal{G}/Z(q))\alpha_i$ ;

4° sous les mêmes suppositions que dans 3° on a la décomposition directe

$$q(\mathcal{G}, \mathcal{G}) = \left( \bigvee_{i \in I} q \right) G_i, G_i.$$

5° Si les produits réguliers (1) sont tous les deux des produits  $Y_q$ -réguliers, alors on a  $\mathcal{G}_1 \leq Z(q)$  (voir 1.3).

3.2. THÉORÈME. — Si les produits réguliers (1) sont tous les deux des produits  $Y_q$ -réguliers, alors les décompositions directes

$$\mathcal{G}/Z(q) = \left( \bigvee_{i \in I} \right) (\mathcal{G}/Z(q))\alpha_i = \left( \bigvee_{j \in J} \right) (\mathcal{G}/Z(q))\beta_j \quad (\text{voir 3.1, 4°})$$

possèdent des raffinements communs et il en est de même des décompositions



directes

$$q(\mathcal{G}, \mathcal{G}) = (\bigcap_{i \in I} q(G_i, G_i)) = (\bigcap_{j \in J} q(H_j, H_j)). \quad \text{Cf. } (^5), (^6), (^7), (^8).$$

3.3. THÉOREME. — Pour les décompositions régulières (1) on a toujours :  
1°  $\mathfrak{Z}_1 \alpha_i \leq \mathfrak{Z}_1$  et  $\mathfrak{Z}_1 \beta_j \leq \mathfrak{Z}_1$  pour chaque  $i \in I$  et chaque  $j \in J$ ; 2° On a

$$\mathfrak{Z}_1 = \overline{\bigvee_{\substack{i \in I \\ j \in J}} (G_i^* \beta_j \alpha_i \vee H_j^* \alpha_i \beta_j)}.$$

3.4. THÉOREME. — Pour que les décompositions régulières (1) possèdent des raffinements  $(^1)$   $G_i = (\bigcap_{j \in J} X^R) G_{ij}$ ,  $i \in I$  et  $H_j = (\bigcap_{i \in I} X^R) H_{ji}$ ,  $j \in J$  de la forme  $G_{ij} = \mathcal{G} \beta_j \alpha_i$ ,  $i \in I, j \in J$  et  $H_{ji} = \mathcal{G} \alpha_i \beta_j$ ,  $i \in I, j \in J$ , il faut et il suffit que le premier centre structural  $\mathfrak{Z}_1$  de la paire (1) (voir 1.3) se réduise à l'identité :  $\mathfrak{Z}_1 = E$ . En ce cas, on a aussi les  $\Sigma$ -isomorphismes  $G_{ij} \beta_j = H_{ji}$ ,  $i \in I, j \in J$  et  $H_{ji} \alpha_i = G_{ij}$ ,  $i \in I, j \in J$  induits par les  $\beta_j$  et les  $\alpha_i$  respectivement.

3.4.1. COROLLAIRE. — Les décompositions régulières

$$\mathcal{G}/\mathfrak{Z}_1 = (\bigcap_{i \in I} X^R) (\mathcal{G}/\mathfrak{Z}_1) \alpha_i = (\bigcap_{j \in J} X^R) (\mathcal{G}/\mathfrak{Z}_1) \beta_j$$

induites  $(^1)$  par les (1) dans le groupe-facteur  $\mathcal{G}/\mathfrak{Z}_1$  possèdent toujours des raffinements  $(^1)$  jouissant des propriétés dont il s'agit dans l'énoncé du théorème 3.4.

Les démonstrations des résultats précédents paraîtront ailleurs.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) M. BENADO, *Math. Nachr.*, Bd. 14, Heft 4/6, 1955, p. 213-234.

(<sup>2</sup>) M. BENADO, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1092.

(<sup>3</sup>) M. BENADO, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1595.

(<sup>4</sup>) M. BENADO, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1702.

(<sup>5</sup>) *Bull. Acad. Sc. U.R.S.S.*, série math., 7, 1943, p. 182-202 (en russe).

(<sup>6</sup>) *Bull. Acad. Sc. U.R.S.S.*, série math., 10, 1946, p. 47-72 (en russe).

(<sup>7</sup>) H. FITTING, *Math. Z.*, Bd. 41, 1936, p. 380-395.

(<sup>8</sup>) A. KUROSCHE, *Théorie des groupes*, 2<sup>e</sup> éd., Moscou, 1953.

THÉORIE DES CORPS VALUÉS. — Prolongement analytique dans les corps valués complets : démonstration du théorème de Mittag-Löffler; singularités au bord.  
Note (\*) de M. MARC KRASNER, présentée par M. René Garnier.

J'ai énoncé, dans ma Note précédente (<sup>1</sup>) dont je conserve les notations, sauf que je remplace « barre » par « astérisque » en écrivant  $f^{*(x)}(x)$  au lieu de  $\bar{f}^{(x)}(x)$ , le « théorème de Mittag-Löffler généralisé » pour les éléments analytiques à support anticirculaire, et j'y ai donné quelques préliminaires de sa démonstration. J'achève ici sa démonstration et démontre certains autres résultats.

DÉMONSTRATION DU THÉOREME DE MITTAG-LÖFFLER. — Cas  $\alpha = 1$ . — Considérons la série  $\Sigma f^{(C)}(x)$ , étendue à tous les trous isolés C de D. Elle converge unifor-

mément sur  $D$  si la série double  $\Sigma \Sigma f_{n,n+1}^{(C)}(x)$  le fait. Or, pour tout  $C$ , on a partout sur  $D$ ,  $|f_{n,n+1}^{(C)}(x)| \leq m_n \rightarrow 0^+$ . Ainsi, il n'existe qu'un nombre fini de  $n$  tels que, pour quelque  $C$ ,  $|f_{n,n+1}^{(C)}(x)| > \varepsilon$  quelque part sur  $D$ . Or, pour tout  $n$  fixé, il n'existe qu'un nombre fini de trous  $C$  de  $D$  tels que  $f_{n,n+1}^{(C)}(x) \neq 0$ . Ainsi, la convergence uniforme de  $\Sigma f^{(C)}(x)$  ( $C \notin T'$ ) sur  $D$  est prouvée, et sa somme  $f^{*'}(x)$  est un élément analytique sur  $D$ , dont les  $f_n^{*'}(x) = \Sigma f_n^{(C)}(x)$  ( $C \notin T'$ ) constituent une suite approximante sur  $D$ . Donc,  $f(x) - f^{*'}(x)$ , qui est aussi un élément analytique sur  $D$ , y est la limite uniforme des  $f'_n(x) = f_n(x) - f_n^{*'}(x)$ . Or, si  $C \notin T'$ , les  $f'_n(x)$  et, par suite, les  $f'_{n,n+1}(x)$  sont sans pôles dans  $C$ , et leurs développements de Laurent dans une couronne  $Q \subseteq D$  entourant  $C$  sont réguliers. Donc,  $f'_{n,n+1}(x)$  ne dépasse pas, quand  $x \in C$ ,  $m_n$ . Ainsi, les  $f'_n(x)$  convergent uniformément sur la réunion  $D_1$  de  $D$  et des  $C \notin T'$ , et leur limite  $f'(x)$  sur  $D_1$  est un élément analytique, auquel  $f(x) - f^{*'}(x)$  est subordonné. Le reste du théorème se démontre par induction transfinie par rapport à  $\alpha$ , en le supposant démontré pour tout  $\beta < \alpha$  et [en ce qui concerne les  $f^{(C)}(x)$ ] pour tout  $C \notin T^{(\alpha)}$ . Deux cas sont à considérer :  $\alpha = 1$  existe. Alors, les  $C \in T^{(\alpha-1)}$ , mais non  $\in T^{(\alpha)}$ , sont les seuls trous isolés du support  $D_{\alpha-1}$  de  $f^{(\alpha-1)}(x)$ , ce qui prouve pour un tel  $C$ , la convergence uniforme des  $f_n^{(C)}(x) = [f_n^{(\alpha-1)}]^{(C)}(x)$  vers  $f^{(C)}(x) = [f^{(\alpha-1)}]^{(C)}(x)$ , qui ne dépend que de  $f(x)$ . Comme  $\Sigma f^{(C)}(x)$  ( $C \notin T^{(\alpha)}$ ) est la somme de  $\Sigma f^{(C)}(x)$  ( $C \notin T^{(\alpha-1)}$ ), qui converge uniformément vers  $f^{*(\alpha-1)}(x)$  sur  $D$ , et de  $\Sigma f^{(C)}(x) = \Sigma [f^{(\alpha-1)}]^{(C)}(x)$  (où  $C \in T^{(\alpha-1)}$ ,  $C \notin T^{(\alpha)}$ ), qui converge uniformément vers  $[f^{(\alpha-1)}]^{*'}(x)$  sur  $D_{\alpha-1} \supseteq D$ , cette série converge uniformément sur  $D$ , et sa limite  $f^{*(\alpha)}(x)$  y est un élément analytique.  $f(x) - f^{*(\alpha)}(x)$  en est aussi un, subordonné à  $f^{(\alpha-1)}(x) - [f^{(\alpha-1)}]^{*'}(x)$ , donc à  $[f^{(\alpha-1)}]'(x)$ , dont le support est  $(D_{\alpha-1})_1 = D_\alpha$ , et il ne reste qu'à poser  $f^{(\alpha)}(x) = [f^{(\alpha-1)}]'(x)$ . On remarque que  $|f_{n,n+1}^{(\alpha)}(x)| \leq m_n$  partout sur  $D_\alpha$  si l'inégalité analogue est déjà prouvée pour  $\alpha = 1$ ; le cas, où  $\alpha = 1$  n'existe pas. On a  $T^{(\alpha)} = \bigcap_{\beta} T^{(\beta)}$  ( $\beta < \alpha$ ).

Si  $C \notin T^{(\alpha)}$ , il existe un  $\beta < \alpha$  tel que  $C \notin T^{(\beta)}$ , d'où résulte la convergence uniforme des  $f_n^{(C)}(x)$  vers  $f^{(C)}(x)$ , ainsi que l'inégalité  $|f_{n,n+1}^{(C)}(x)| \leq m_n$  partout sur  $D$ . Dès lors, la convergence uniforme de  $\Sigma f^{(C)}(x)$  (où  $C \notin T^{(\alpha)}$ ) sur  $D$ , ainsi que le fait que les  $f_n^{*(\alpha)}(x) = \Sigma f_n^{(C)}(x)$  ( $C \notin T^{(\alpha)}$ ) constituent une suite  $x \in C'$ . Si  $c \in C$ ,  $f^{(C)}(x)$  est développable en une série de Laurent principale en  $x - c$ , qui converge en dehors de  $C$ , et  $m$  est ainsi son suprémum sur  $S(c, r)$ , donc, puisqu'elle est principale, partout en dehors de  $C$ . Le reste est évident.

**THÉORÈME.** — Si, dans le lemme précédent,  $f(x)$  n'est pas une fraction rationnelle, mais un élément analytique de support  $D$ , dont soit  $f_n(x)$  une suite approximante sur  $D$ , et si  $c \in C$ , les  $f_n^{(C)}(x)$  convergent uniformément en dehors de  $C$  vers une série principale  $f^{(C)}(x)$  en  $x - c$  et les  $f_n^*(x) = f_n(x) - \Sigma f_n^{(C)}(x)$ , où  $C$  parcourt les cercles  $\subseteq S$  de rayon  $r^-$ , converge uniformément vers une série de Laurent  $f^*(x)$  sur la plus grande couronne  $Q$  telle que  $D \cup S \supseteq Q \supseteq S$ , et les  $|f^{(C)}(x)|$  et  $|f^*(x)|$  y sont  $\leq m$ . Si  $f(x) = 0$  sur  $D$ , on a  $f^*(x) = 0$  et, pour

tout  $C$ ,  $f^{(C)}(x) = 0$ . On a, uniformément sur  $D$ ,

$$f(x) = f^*(x) + \Sigma f^{(C)}(x).$$

*Démonstration.* — En vertu du lemme précédent, on a, pour tout  $n$ ,  $|f_{n,n+1}^*(x)| \leq m_n$  et, pour tout  $C$  de la forme précédente,  $|f^{(C)}(x)| \leq m$ , quand  $x \notin C$ . Dès lors, ce théorème se prouve comme celui de Mittag-Löffler.

**THÉORÈME.** — Si le cercle de convergence  $C$  d'une série de Taylor  $f(x)$  est circonferencié ou si  $|f(x)|$  n'est pas bornée sur  $C$ ,  $f(x)$  n'admet aucun prolongement analytique uniforme.

*Démonstration.* — Soit  $g(x)$  un élément analytique prolongeant  $f(x)$  et soit  $D$  son support. Soient  $a \in C \cap D$  et  $b \in D$ , mais non  $\in C$ . Si  $|f(x)|$  n'est pas bornée sur  $C$ ,  $M_{g(x+a)}(r)$  n'est pas bornée sur  $[0, d(a, b)]$ , ce qui est absurde. Si  $C$  est circonferencié et si  $r$  est son rayon, supposons que  $C$  parcourt les cercles de rayon  $r^-$ , qui sont  $\subset S = S(a, r)$ . Alors,  $g(x) = g^*(x) + \Sigma g^{(C)}(x)$  uniformément sur  $D$ , où  $g^*(x)$  est une série de Laurent convergeant sur  $S$ , donc  $[g^*(x) - f(x)] + \Sigma g^{(C)}(x)$  est une décomposition analogue de  $g(x) - f(x) = 0$  sur  $C \cap D$ , car  $f(x)$  converge sur  $S$ . Donc, on a identiquement, pour tout  $C$ ,  $f^{(C)}(x) = 0$  d'où,  $g^*(x) = f(x)$  et, contre l'hypothèse, diverge en  $b \in D$ .

**THÉORÈME.** — Si  $f(x)$  est une série de Taylor à coefficients dans  $k$  et si  $C_K$  est le cercle de convergence de  $f(x)$  dans une extension valuée complète  $K$  de  $k$ , il existe un  $K$  tel que  $f(x)$  ne soit pas partout prolongeable sur aucun cercle  $\supset C_K$ .

*Idée de démonstration.* — Si le théorème est faux,  $C = C_K$  est, pour tout  $K$ , un cercle non circonferencié, dont le rayon soit  $r^-$ . Soient  $a \in C$  et  $S = S(a, r)$ . Soient  $g(x)$  un prolongement de  $f(x)$ , dont le support soit  $D$ , et  $g^*(x) + \Sigma g^{(C)}(x)$ , où  $C_1$  parcourt les cercles de rayon  $r^-$ , qui sont  $\subset S$ , sa décomposition comme plus haut. Puisque  $g(x) = f(x)$  sur  $D \cap C$ , il est impossible que tous les  $g^{(C)}(x)$  soient nuls, car cela implique que  $f(x) = g^*(x)$  et converge en dehors de  $C$ . Soit  $g^{(C_1)}(x) \neq 0$ . C'est une série principale par rapport à tout  $x - c_1$ ,  $c_1 \in C_1$ , convergente en dehors de  $C_1$ . On montre que  $K$  et  $c_1$  peuvent être choisis de manière que « le cercle de non-convergence »  $N_1$  de cette série soit le plus petit possible (même quand on fait varier  $K$ ). Comme l'homographie approximante de sa limite  $f^{*(\alpha)}(x)$ , peut se démontrer comme pour  $\alpha = 1$ . Donc  $f^{*(\alpha)}(x)$  et  $f(x) - f^{*(\alpha)}(x)$  sont des éléments analytiques de support  $D$ , dont le second y est approximé par les  $f_n^{(\alpha)}(x) = [f_n^{(\beta)}]^{(-\beta+\alpha)}(x)$  quel que soit  $\beta < \alpha$ . Donc,  $f(x) - f^{*(\alpha)}(x)$  est subordonné, si  $\beta < \alpha$ , à  $f^{(\beta)}(x) - [f^{(\beta)}]^{*(-\beta+\alpha)}(x)$ , qui est la limite uniforme sur  $D$  des  $f^{(\beta)}(x) - [f^{(\beta)}]^{*(-\beta+\beta_i)}(x)$ , où  $\beta_i \rightarrow \alpha$ . D'autre part,  $|f^{(\beta)}(x) - [f^{(\beta)}]^{*(-\beta+\beta_i)}(x) - f_n^{(\beta_i)}(x)| \leq m_n$  partout sur  $D_\beta$  par hypothèse, et puisque  $f_n^{(\alpha)}(x)$  est la partie commune de la décomposition en éléments simples des  $f_n^{(\beta_i)}(x)$ , on a  $f_n^{(\alpha)}(x) = f_n^{(\beta_i)}(x)$  à partir d'un certain rang. Donc, on a, sur  $D$ ,  $|f^{(\beta)}(x) - [f^{(\beta)}]^{*(-\beta+\alpha)}(x) - f_n^{(\alpha)}(x)| \leq m_n$ . Donc, les  $f_n^{(\alpha)}(x)$  convergent uniformément sur  $\cup D_\beta = D_\alpha$  et si  $f^{(\alpha)}(x)$  est leur limite sur  $D_\alpha$ ,  $f(x) - f^{*(\alpha)}(x)$  lui est subordonné. Si  $P(T) = \emptyset$  et si  $T^{(\alpha)} = P(T)$ ,

on a  $\bigcup T^{(\alpha)} = \emptyset$ , d'où  $D_x = k'$  et  $f^{(\alpha)}(x) = f_p(x)$  est la limite uniforme sur  $k'$  de la suite des fractions rationnelles  $f_n^{(\alpha)}(x)$  sans aucun pôle (y compris  $\infty$ ) dans  $k'$ . De telles  $f_n^{(\alpha)}(x)$  doivent être constantes  $a_n \in k$ , et leur limite  $f^{(\alpha)}(x)$  en est aussi une  $a \in k$ . Et l'on a, uniformément sur  $D$ ,  $f(x) = a + \sum f^{(C)}(x)$  ( $C \in T$ ).

LEMME. — Soient  $D$  un domaine quasi connexe régulier,  $a \in D$ ,  $S = S(a, r)$  la circonférence de centre  $a$  et de rayon  $r$  non disjointe avec  $D$ ,  $C$  un cercle arbitraire  $\subseteq S$  de rayon  $r^-$ ,  $f(x)$  une fraction rationnelle à pôles  $\notin D$ ,  $m$  le supremum de  $f(x)$  sur  $D$ . Alors,  $f^{(C)}(x)$  est  $\leq m$  partout en dehors de  $C$  et il n'y a qu'un nombre fini de tels  $C \subseteq S$ , pour lesquels  $f^{(C)}(x) \neq 0$ .

Démonstration. — En vertu de la quasi-connexité de  $D$ , tous les pôles  $p$  de  $f(x)$  tels que  $|p - a| < r$  se trouvent dans un cercle  $C_0 = C(a, r_0)$  de rayon  $r_0 < r^-$ , qui est isolé du cercle  $C_1 : |x - a| \geq r$ , et l'on a  $f(x) = f^{(C_0)}(x) + f^{(C_1)}(x)$ , avec  $|f^{(C_1)}(x)| \leq m$  partout sur  $D$ , et, aussi,  $f^{(C)}(x) = [f^{(C_1)}]^{(C)}(x)$ . On peut remplacer  $f(x)$  par  $f^{(C_1)}(x)$  et supposer que les pôles  $p$  de  $f(x)$  sont à distance  $\geq r$  de  $a$ . Donc, si  $p, p'$  sont deux pôles de  $f(x)$  tels que  $p \in C$  et  $p' \notin C$ , et si  $x \in k$  est tel que  $|x - a| < r$ , on a  $|p - x| = |p - a| = r$ ,  $|p' - x| = |p' - a| \geq |p' - p| \geq r$  et  $|p' - x| = |p' - p|$ . On a  $f(x) = f_1(x) + f_2(x)$ , où  $f_1(x) = f(x)(x - p')/(p - p')$  et  $f_2(x) = f(x)(x - p)/(p' - p)$ , et on a, si  $|x - a| < r$ ,  $|f_1(x)| = |f(x)|$ , d'où résulte  $|f_2(x)| \leq |f(x)|$ . Comme la décomposition de  $f(x)$  en  $f^{(C)}(x)$  et  $f(x) - f^{(C)}(x)$  se fait par une suite de décompositions de la forme précédente, suivie de sommation de certaines des fonctions obtenues, on a  $|f^{(C)}(x)| \leq |f(x)| \leq m$  quand  $|x - a| < r$ . Mais tout point de  $C(a, r) \cap D$  n'appartenant pas à  $C$  peut jouer envers  $f^{(C)}(x)$  le même rôle que  $a$ , et, comme  $D$  est régulier, il existe une infinité non dénombrable de cercles  $C' \neq C$  de rayon  $r^-$  contenus dans  $C(a, r)$  et tels que  $|f^{(C)}(x)| \leq m$  si  $x_1 = 1/(x - c_1)$  transforme  $N_1$  en un cercle de centre  $\infty$ , la prolongabilité de  $f(x)$  à  $N_1$  montre que son rayon  $r_1$  est réel, donc  $< r$ . Si  $\varphi_1(x_1) = f^{(C)}(x) = f_1(x)$ , on obtient, par le même procédé appliqué à  $\varphi_1(x_1)$ , un cercle  $C_2 \subset N_1$  de rayon  $r_1^-$  et un cercle  $N_2 \subset C_2$  de rayon réel  $r_2 < r_1$ , qui soit le cercle de non-convergence du plus petit rayon possible pour  $f^{(C_2)}(x)$ . Ainsi, on forme une chaîne de cercles  $C \supset C_1 \supset N_1 \supset \dots \supset C_n \supset N_n \supset \dots$  et celle des éléments analytiques  $f(x), f_1(x), \dots, f_n(x), \dots$  tels que  $N_n$  soit le plus petit cercle possible de non-convergence de  $f_n(x)$  et que  $f_n(x) = f^{(C_n)}(x)$ . On peut choisir  $K$  de manière que  $C^* = \bigcap C_n \neq \emptyset$ , et il existe un élément analytique prolongeant  $f(x)$ , dont le support  $E$  soit non disjoint et avec  $C^*$  et avec son complémentaire dans  $C_1$ . Il existe donc un  $e \in C^* \cap E$  et un  $b \in E$ , mais  $\notin C_n$  pour quelque  $n$ , et, par quasi-connexité de  $E$ , seul un nombre fini de circonférences de centre  $e$  sont  $\subset C_n$  et  $\not\subset E$ . Il existe donc un  $m \geq n$  tel que le complémentaire de  $C^*$  dans  $C_m$  soit  $\subset E$ , d'où résulte l'absurdité que  $f_m(x)$ , développée en série de Laurent par rapport à  $x - e$ , converge partout en dehors de  $C^*$ .

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2570.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Une classe d'équations fonctionnelles linéaires.*

Note (\*) de M. MICHEL GUERMANESCU, transmise par M. Henri Villat.

Il s'agit de l'équation fonctionnelle linéaire

$$(1) \quad f(M) + a_1(M)f'(M) + \dots + a_n(M)f^n(M) = 0,$$

dans laquelle  $f(M)$  est la fonction inconnue du point  $M$ , appartenant à un domaine déterminé  $D$  d'un espace multidimensionnel donné, tandis que  $f^k(M)$  sont les *itérés conséquents* de la fonction  $f(M)$  par rapport à l'argument fonctionnel  $\theta(M)$ ,

$$(2) \quad f^k(M) = f[\theta_k(M)], \quad \theta_k(M) = \theta[\theta_{k-1}(M)].$$

Les coefficients  $a_k(M)$  sont supposés être invariants par rapport à la transformation  $[M, \theta(M)]$ , en d'autres termes, ils sont des *constantes automorphes* ou *itératives* par rapport à  $\theta(M)$ ,  $a_k[\theta(M)] = a_k(M)$ .

On démontre facilement que toute solution d'une équation fonctionnelle (1) satisfait aussi à

$$(3) \quad |f^k(M)f^{k+1}(M)\dots f^{k+n}(M)| = 0,$$

où nous avons écrit la  $(k+1)^{\text{ième}}$  ligne du déterminant du premier membre. Cette équation est indépendante des coefficients  $a_k(M)$ , donc de l'équation fonctionnelle (1) elle-même, de sorte qu'elle joue un rôle analogue à celui joué par l'équation intégrale des noyaux résolvants dans la théorie des équations intégrales.

Après avoir attaché à l'équation fonctionnelle (1) l'équation caractéristique

$$(4) \quad \lambda^n(M) + a_1(M)\lambda^{n-1}(M) + \dots + a_n(M) = 0,$$

dont les racines  $\lambda_k(M)$  sont aussi des constantes automorphes par rapport à  $\theta(M)$ , nous avons démontré les propositions suivantes :

I. *La condition nécessaire et suffisante pour que l'équation fonctionnelle (1), dont les coefficients  $a_k(M)$  sont des constantes automorphes par rapport à  $\theta(M)$ , admette des solutions non identiquement nulles dans  $D$ , est que l'une au moins des équations fonctionnelles*

$$(5) \quad f'(M) - \lambda_k(M)f(M) = 0,$$

où  $\lambda_k(M)$  est une racine de l'équation caractéristique (4), attachée à l'équation fonctionnelle (1), admette aussi de telles solutions.

II. *L'ensemble des solutions de l'équation fonctionnelle*

$$(6) \quad \varphi^p(M) - C_p^1\varphi^{p-1}(M) + \dots + (-1)^p\varphi(M) = 0$$

est donné par

$$(7) \quad \varphi(M) = P_{p-1}[u(M)],$$

où  $P_{p-1}(M)$  désigne un polynôme de degré  $p-1$  en  $u(M)$ , ayant des coefficients  $g_k(M)$  constantes automorphes arbitraires avec

$$(8) \quad u(M) = \frac{\log F(M)}{\log \beta}, \quad F^1(M) = \beta F(M),$$

$\beta$  étant une constante, telle que l'équation fonctionnelle (8) soit soluble.

En désignant le premier membre de (6) comme étant la différence  $p^{\text{ième}}$  de  $\varphi(M)$  par rapport à  $\theta(M)$ , la propriété précédente équivaut à

II<sub>a</sub>. L'ensemble des fonctions  $\varphi(M)$ , dont la différence  $p^{\text{ième}}$  par rapport à un argument fonctionnel donné  $\theta(M)$  est identiquement nulle, est constitué par l'espace des polynômes de degré  $p-1$  au plus en  $u(M)$ , donnée par (8), à coefficients constantes automorphes par rapport à  $\theta(M)$ .

III. L'ensemble des solutions de l'équation fonctionnelle (1) à coefficients  $a_k(M)$ , constantes automorphes par rapport à l'argument fonctionnel  $\theta(M)$ , est donné par

$$(9) \quad f(M) = \sum f_i(M) P_i(M),$$

où  $f_i(M)$  sont des solutions particulières, supposées existantes, des équations fonctionnelles (5), dans lesquelles les  $\lambda_k(M)$  sont des racines de l'équation caractéristique (4), attachée à l'équation fonctionnelle (1), tandis que les  $P_i(M)$  sont des polynômes en  $u(M)$ , donnée par (8), de degrés inférieurs aux ordres de multiplicité des racines  $\lambda_k(M)$ , ayant pour coefficients des constantes automorphes arbitraires par rapport à  $\theta(M)$ .

IV. L'intégration de l'équation fonctionnelle (3) se réduit à celle des équations fonctionnelles (1), à coefficients, constantes automorphes, choisies de manière que les équations fonctionnelles (5) correspondantes soient solubles.

Dans ce cas, l'ensemble des solutions de l'équation fonctionnelle (3) est constitué par plusieurs expressions (9), correspondant aux racines de l'équation caractéristique (4), attachée à l'équation fonctionnelle (1), pour lesquelles les équations fonctionnelles (5) sont solubles, le nombre des racines de (4) et leurs ordres de multiplicité étant pris de toutes les manières possibles.

En particulier,

IV<sub>1</sub>. L'ensemble des solutions de l'équation fonctionnelle (3), pour  $n=2$ , est constitué par les groupes

$$(10) \quad f(M) = C_1(M)f_1(M) + C_2(M)f_2(M),$$

$$(11) \quad f(M) = [C_1(M) + C_2(M)u(M)]f_1(M),$$

dans lesquels les  $f_i(M)$  sont les solutions de deux équations (5),  $u(M)$  est donnée par (8), tandis que les  $C_i(M)$  sont des fonctions arbitraires, automorphes par rapport à  $\theta(M)$ .

IV<sub>2</sub>. L'ensemble des solutions de l'équation fonctionnelle (3) pour  $n = 3$ , est constitué par les groupes

$$(12) \quad f(M) = C_1(M)f_1(M) + C_2(M)f_2(M) + C_3(M)f_3(M),$$

$$(13) \quad f(M) = C_1(M)f_1(M) + [C_2(M) + C_3(M)u(M)]f_2(M),$$

$$(14) \quad f(M) = \{C_1(M) + C_2(M)u(M) + C_3(M)[u(M)]^2\}f_1(M),$$

dans lesquels les  $f_i(M)$  sont des solutions particulières de trois équations fonctionnelles (5),  $u(M)$  est donnée par (8), tandis que les  $C_i(M)$  sont des fonctions arbitraires, automorphes par rapport à  $\theta(M)$ .

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur les équations du mouvement des liquides pesants en milieux perméables.* Note (\*) de M. **BERNARD LE MÉHAUTE**, transmise par M. Henri Villat.

La complexité du mouvement réel de l'eau à travers un massif en enrochements ne semble pas permettre une analyse rigoureuse du phénomène. On se contentera donc d'étudier un schéma grossièrement approché. On verra ultérieurement qu'on peut, à partir de là, prévoir convenablement l'allure globale du mouvement.

Considérons un volume  $\Delta V$ , assez grand par rapport aux dimensions des enrochements pour que l'on puisse y définir une vitesse moyenne, mais assez faible par rapport à l'ampleur du mouvement pour que l'on puisse y appliquer les méthodes du calcul différentiel avec une approximation suffisante.

Soit  $\vec{U}$  le vecteur vitesse moyenne du liquide dans le volume  $\Delta V$  défini par l'expression

$$\vec{U} = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} \vec{u} \, d\sigma,$$

où  $\vec{u}$  désigne la vitesse réelle locale.

Analysons les différentes forces s'exerçant sur ce volume élémentaire. Les termes quadratiques d'inertie se retrouvent implicitement inclus dans les coefficients des forces de frottement quadratiques.

Nous admettrons que les forces d'inertie sont de la forme  $(K/\varepsilon) (\partial \vec{U} / \partial t)$ , dans laquelle  $K$  est un facteur  $> 1$ , introduit pour tenir compte des détours des trajectoires fluides par rapport au mouvement moyen, par suite de la présence des enrochements;  $\varepsilon$  est l'indice de vide du massif (rapport du volume des vides au volume total) et le facteur  $1/\varepsilon$  permet de tenir compte de l'augmentation des vitesses réelles, par rapport aux vitesses moyennes par suite des rétrécissements qu'entraîne la présence des enrochements.

Nous admettrons que la résultante générale des forces de frottement dans le volume  $\Delta V$  est toujours de la forme  $R\vec{U}$  où  $R$  est un paramètre que nous supposons constant dans tous les cas.  $R$  dépend de la nature de l'écoulement et des caractéristiques globales du milieu (la granulométrie du matériau  $d$ , l'indice de vide  $\varepsilon$ ) <sup>(1)</sup> :

$$R = \left| \frac{C\left(\frac{Ud}{\nu}\right)}{f(\varepsilon)} \cdot \frac{U}{d} \right|$$

où  $C$  et  $f$  sont des fonctions universelles pour lesquelles diverses formes ont été proposées pour tous les régimes d'écoulement : cf. <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>.

Suivant un procédé peu rigoureux mais d'un usage constant dans la technique, nous remplacerons la loi quadratique du régime turbulent par la loi linéaire  $RU$ , en ajustant convenablement la valeur de  $R$ . Ce procédé semble légitime pour la gamme des variations de  $U$ .

Nous avons constaté qu'en régime périodique de période  $T$ ,  $R$  dépend de plus du paramètre sans dimension  $d^2/T\nu$ . Une ébauche de théorie permet de justifier cette constatation empirique : cf. <sup>(7)</sup>, <sup>(8)</sup>. Toutefois, la discussion des résultats de nos essais prouve qu'on peut négliger la variation correspondante de  $R$  lorsque l'amplitude locale du mouvement réel est d'un ordre de grandeur supérieur aux dimensions des enrochements.

La discussion de ces résultats numériques montre que  $R$  peut être regardé comme constant avec une bonne approximation chaque fois que la longueur du massif est faible vis-à-vis de la longueur d'onde. C'est l'hypothèse que nous adoptons.

L'équation du mouvement moyen s'écrit donc,  $Oz$  étant vertical ascendant :

$$(1) \quad \frac{K}{\varepsilon} \frac{\partial \vec{U}}{\partial t} + \overrightarrow{\text{grad}} \left( \frac{p}{\rho} + gz \right) + R\vec{U} = 0.$$

Le mouvement moyen étant supposé irrotationnel, on a

$$\vec{U} = \overrightarrow{\text{grad}} \varphi(x, y, z, t).$$

Le potentiel des vitesses  $\varphi$  étant harmonique, (1) s'écrit

$$\text{grad} \left[ \frac{K}{\varepsilon} \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{p}{\rho} + gz + R\varphi \right] = 0$$

ou encore : ( $H$  étant une constante)

$$(2) \quad \frac{K}{\varepsilon} \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{p}{\rho} + gz + R\varphi = H,$$

équation identique à la relation linéarisée de Bernoulli pour les écoulements en milieu perméable.



A la surface libre ( $z = 0$ ), la pression est constante : on tire de (2) :

$$\left[ \frac{K}{\varepsilon} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} + \frac{g}{\varepsilon} \frac{\partial z}{\partial t} + R \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right]_{z=0} = 0.$$

Compte tenu de la présence des vides, on a

$$\frac{\partial z}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varphi}{\partial t},$$

donc

$$(3) \quad \left[ \frac{K}{\varepsilon} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} + \frac{g}{\varepsilon} \frac{\partial \varphi}{\partial z} + R \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right]_{z=0} = 0.$$

C'est l'analogie de la condition de Poisson.

Au total, les lois du phénomène diffèrent de la loi de Darcy par la présence du seul terme d'inertie.

Voici une solution particulière de ces équations spécialement utile à la technique (M. F. Biesel a considéré une solution du même type dans le cas simple où  $K = 1$ ,  $\varepsilon = 1$ ). Cf. (\*),

$$\varphi = \frac{a_0 \omega e^{-\beta m x}}{m \operatorname{sh} m h} \left[ \cos \beta m (z + h) \operatorname{ch} m (z + h) \sin (\omega t - m x) + \sin \beta m (z + h) \operatorname{sh} m (z + h) \cos (\omega t - m x) \right]$$

avec

$$\omega^2 = m \frac{g}{K} \operatorname{th} m h \frac{1 - \beta \frac{\sin 2 \beta m h}{\operatorname{sh} 2 m h}}{1 - \frac{\sin^2 \beta m h}{\operatorname{ch}^2 m h}}$$

et

$$R \frac{\varepsilon}{K} = \frac{1 + \frac{\sin 2 \beta m h}{\beta \operatorname{sh} 2 m h}}{1 - \frac{\sin^2 \beta m h}{\operatorname{ch}^2 m h}}$$

expressions dans lesquelles

$$\omega = \frac{2\pi}{T}, \quad m = \frac{2\pi}{L}$$

T et L étant respectivement la période et la longueur d'ondes.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) K. TERZAGHI, *Eng. News Record*, 93, 1925, p. 382.

(<sup>2</sup>) H. E. ROSE, *Fluid Flow through Beds of Granular Material Some Aspects of Fluid Flow*, Edward Arnold et Co, London, 1951, p. 136.

(<sup>3</sup>) H. LAFERRÈRE, *Annales du Ministère de l'Agriculture*, 1938, fasc. 67, p. 51.

(<sup>4</sup>) L. ESCANDE, *Proceeding Minnesota International Hydraulics Convention A. I. R. H.*, septembre 1953, p. 547.

(<sup>5</sup>) M. MUSCAT, *The Flow of Homogeneous Fluids through porous media*, McGraw Hill, 1937, p. 763.

(<sup>6</sup>) G. COHEN DE LARA, *Houille Blanche*, n° 2, mai 1953, p. 167.

(<sup>7</sup>) J. VALENSI et C. CLARION, *Comptes rendus*, 224, 1945, p. 532.

(<sup>8</sup>) F. CRAUSSE, *Publ. Sc. Techn. du Ministère de l'Air*, n° 93, p. 42.

(<sup>9</sup>) F. BIESEL, *Houille Blanche*, 2, mars-avril 1950, p. 157.

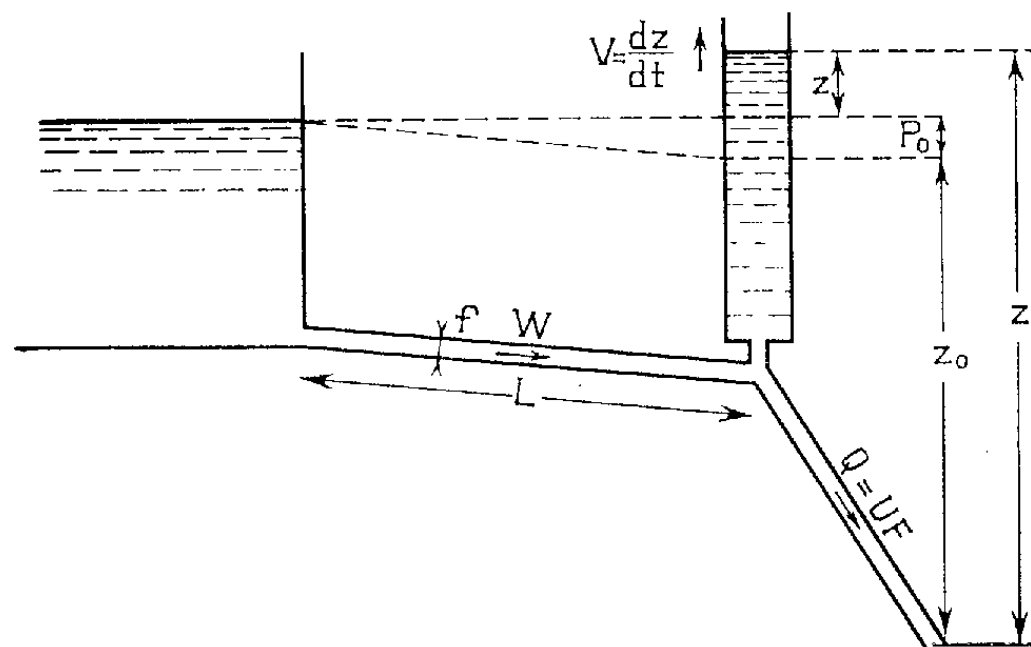
HYDRAULIQUE. — *Stabilité des cheminées d'équilibre à étranglement.*

Note (\*) de M. LETERI SIDERIADES, présentée par M. Louis de Broglie.

Les méthodes de l'Analyse topologique permettent d'obtenir une condition de Thoma généralisée tenant compte des pertes de charge dues à l'étranglement. On montre que du point de vue de la stabilité des oscillations, seule intervient la loi de perte de charge à l'origine (faibles vitesses).

1. *Position du problème.* — Le schéma de l'installation étudiée est représenté sur la figure qui explicite une partie des notations utilisées, d'ailleurs classiques <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>.

On suppose une masse d'eau indéfinie à l'amont.



L'action du régulateur maintenant la puissance constante à la sortie se traduit par

$$(1) \quad Q_0 Z_0 = Q(Z_0 + Z + \Phi_0).$$

Équation de continuité à la cheminée d'équilibre (qui suppose que la section de la cheminée est égale à celle de la galerie de chute) :

$$(2) \quad fW = F(U + V).$$

Équation des forces vives appliquées au système galerie d'amenée-chambre d'équilibre,

$$(3) \quad \frac{L}{g} \frac{dW}{dt} + Z + \Phi = 0,$$

$\Phi$ , forces de frottement traduites en hauteur d'eau.

Enfin

$$(4) \quad V = \frac{dZ}{dt}.$$

Les oscillations du plan d'eau dans la cheminée sont définies par une équation différentielle non linéaire de la forme

$$(5) \quad R(\ddot{Z}, \dot{Z}, Z) = 0.$$

On utilisera des paramètres réduits en divisant par  $Z^* = W_0 \sqrt{(Lf)/(gF)}$  et l'on posera

$$(5') \quad \frac{Z_0 + Z}{Z^*} = x \quad \text{et} \quad \frac{Z_0}{Z^*} = x_0 \rightarrow R(\ddot{x}, \dot{x}, x) = 0.$$

2. *Résolution.* — a. Supposons d'abord que nous ayons affaire à un système idéal dénué de tout frottement, donc de toute perte de charge. L'équation (5') s'écrit

$$(6) \quad \ddot{x} - \frac{\omega_0 x_0}{x^2} \dot{x} + \omega_0^2 (x - x_0) = 0, \quad \text{avec} \quad \omega_0^2 = \frac{gf}{LF}.$$

C'est l'équation d'un oscillateur, de pulsation propre  $\omega_0$ , dont les oscillations sont essentiellement *instables*. En effet, topologiquement le point singulier ( $x = x_0, y = 0$ ) est un *foyer répulsif*, car la somme des valeurs propres en ce point est toujours positive :  $\sigma = \omega_0 x_0 > 0$ .

b. Supposons ensuite que seule, la galerie d'amenée introduise un frottement de la forme

$$\Phi = P_0 W^2 = \frac{P_0}{W_0^2} W^2 \quad \text{et} \quad p_0 = \frac{P_0}{Z^*},$$

(5') devient

$$\ddot{x} - \frac{\omega_0 x_0}{x^2} \dot{x} + \omega_0^2 (x - x_0) + \left[ p_0 \dot{x}^2 + 2p_0 \frac{\omega_0 x_0}{x} \dot{x} + p_0 \left( \frac{\omega_0 x_0}{x} \right)^2 - \omega_0^2 p_0 \right] = 0$$

et

$$\sigma = \omega_0 x_0 (1 - 2p_0 x_0).$$

Les oscillations sont stables si  $2p_0 x_0 \geq 1$  ou  $F \geq (W_0^2 Lf)/(2gP_0 Z_0)$ .

On retrouve donc, à ce stade des hypothèses, la condition très connue de Thoma.

c. Supposons enfin une perte de charge *linéaire* dans l'étranglement

$$\Phi = P + R, \quad R = R_0 V = \frac{R_0}{W_0} V, \quad r = R_0 = r_0 \frac{Z^*}{W_0},$$

(5') devient

$$\begin{aligned} [(x + r\dot{x})^2 - \omega_0 x_0 r] \ddot{x} + \omega_0^2 (x + r\dot{x})^2 (x - x_0 - p_0 + r\dot{x}) \\ + p_0 [\omega_0 x_0 + \dot{x}(x + r\dot{x})] - \omega_0 x_0 \dot{x} = 0, \\ \sigma = \omega_0 x_0 [1 - 2p_0 x_0 + \omega_0 r (2p_0 - x_0)]. \end{aligned}$$

La condition cyclique se traduit par  $2p_0 x_0 = 1 - \omega_0 r (x_0 - 2p_0)$ .

Soit encore en posant  $\omega_0 r = r_0 (f/F) = \rho_0$  :

$$(2p_0 + \rho_0)(x_0 - \rho_0) = 1 - \rho_0^2$$

qui constitue la *condition de Thoma généralisée*. Cette condition est de plus valable, quelle que soit la loi de perte de charge dans l'étranglement.

En effet, supposons que  $R = R'_0 \varphi(\dot{x})$ . Tous calculs faits, on trouve

$$\sigma = \omega_0^2 r \left( \frac{d\varphi}{d\dot{x}} \right)_0 [r \varphi(0) + x_0] [2p_0 - x_0 - 3r \varphi(0)] + \omega_0 x_0 [1 - 2p_0(x_0 + r \varphi(0))].$$

Il n'y a pas de perte de charge pour  $V = 0 \rightarrow \varphi(0) = 0$ .

On retrouve donc bien la valeur de  $\sigma$  correspondant à l'hypothèse linéaire, car  $(d\varphi/d\dot{x})_0 = 1$ . On énoncera donc :

**THÉOREME.** — *La stabilité dépend essentiellement de la loi de perte de charge à l'origine et non de la courbe  $R(\dot{x})$ .*

Comme, en pratique, cette loi est souvent parabolique avec  $(d\varphi/d\dot{x})_0 \simeq 0$ , cela montre l'importance de la condition de Thoma qui est couramment adoptée comme première approximation. Mais il n'est pas interdit de façonner des étranglements tels que  $(d\varphi/d\dot{x})_0 \neq 0$ ; par exemple, une bonne approximation consiste à prendre une loi de la forme

$$\varphi = \dot{x}(1 + \alpha \dot{x}^2).$$

En explicitant les notations, la condition de Thoma généralisée se traduit par

$$F \geq \frac{W_0^2 L f}{2 P_0 Z_0 g} - R'_0 \frac{W_0 f}{2 P_0 Z_0} (Z_0 - 2 P_0).$$

*Conclusion.* — Topologiquement, on peut étudier le problème d'une manière complète et même généraliser au cas de plusieurs installations travaillant en parallèle.

Du point de vue de la *forme des oscillations*, il convient d'étudier plus particulièrement des surfaces de cheminée, différentes de cylindres, donnant un grand amortissement.

Du point de vue de la *stabilité des oscillations*, l'étude du nœud hydraulique et des pertes de charge qu'il entraîne est prépondérante.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(1) L. ESCANDE, *Publ. scient. et techn. Minist. Air*, n°s 280-302, 1953-1955.

(2) S. GERBER, *Publ. scient. et techn. Minist. Air*, n° 320, 1956.

ASTROPHYSIQUE. — *Diagramme gradient-indice de couleur*. Note de M<sup>lle</sup> LUCIENNE DIVAN et M<sup>me</sup> ANNE-MARIE ROZIS-SAULGEOT, présentée par M. André Danjon.

L'étude du diagramme gradient-indice de couleur apporte une nouvelle confirmation de l'existence d'une discontinuité du spectre continu des étoiles les plus chaudes dans la région visible du spectre.

Nous nous sommes proposé d'établir la relation entre le gradient bleu  $\Phi_b$  mesuré par les méthodes de la spectrophotométrie <sup>(1)</sup> et l'indice B-V (Bleu-Jaune) du système photométrique de Johnson et Morgan.

Le diagramme que nous présentons ici est relatif à 150 étoiles environ. Les points représentatifs des étoiles des premiers types spectraux (O et B) même fortement rougies se placent sensiblement en ligne droite, la variation de l'indice de couleur étant bien dans ce cas proportionnelle à celle du gradient. Par contre, les étoiles plus avancées que AO ne se placent pas du tout sur cette droite : elles s'en écartent nettement vers la gauche. Nous allons expliquer cette particularité.

INFLUENCE DES RAIES D'ABSORPTION. — Les déterminations de magnitude qui interviennent dans les indices de couleur portent sur une intensité moyenne prise sur un très large domaine spectral qui comporte souvent un grand nombre de raies d'absorption. En particulier, toutes les raies de Balmer à partir de  $H_\beta$  se trouvent dans la région de sensibilité du filtre bleu.

Du fait des raies d'absorption, la magnitude bleue est donc augmentée et l'indice de couleur B-V croît plus vite que le gradient. Si les raies étaient seules en cause, les points représentatifs des étoiles avancées seraient donc, sur le diagramme gradient-indice de couleur, à droite du lieu des étoiles O rougies, et la courbe moyenne qui les représenterait tournerait sa *concavité vers le bas*. C'est l'inverse qui se produit : la présence des raies ne rend pas compte du tout de l'aspect du diagramme et un autre phénomène doit nécessairement entrer en jeu.

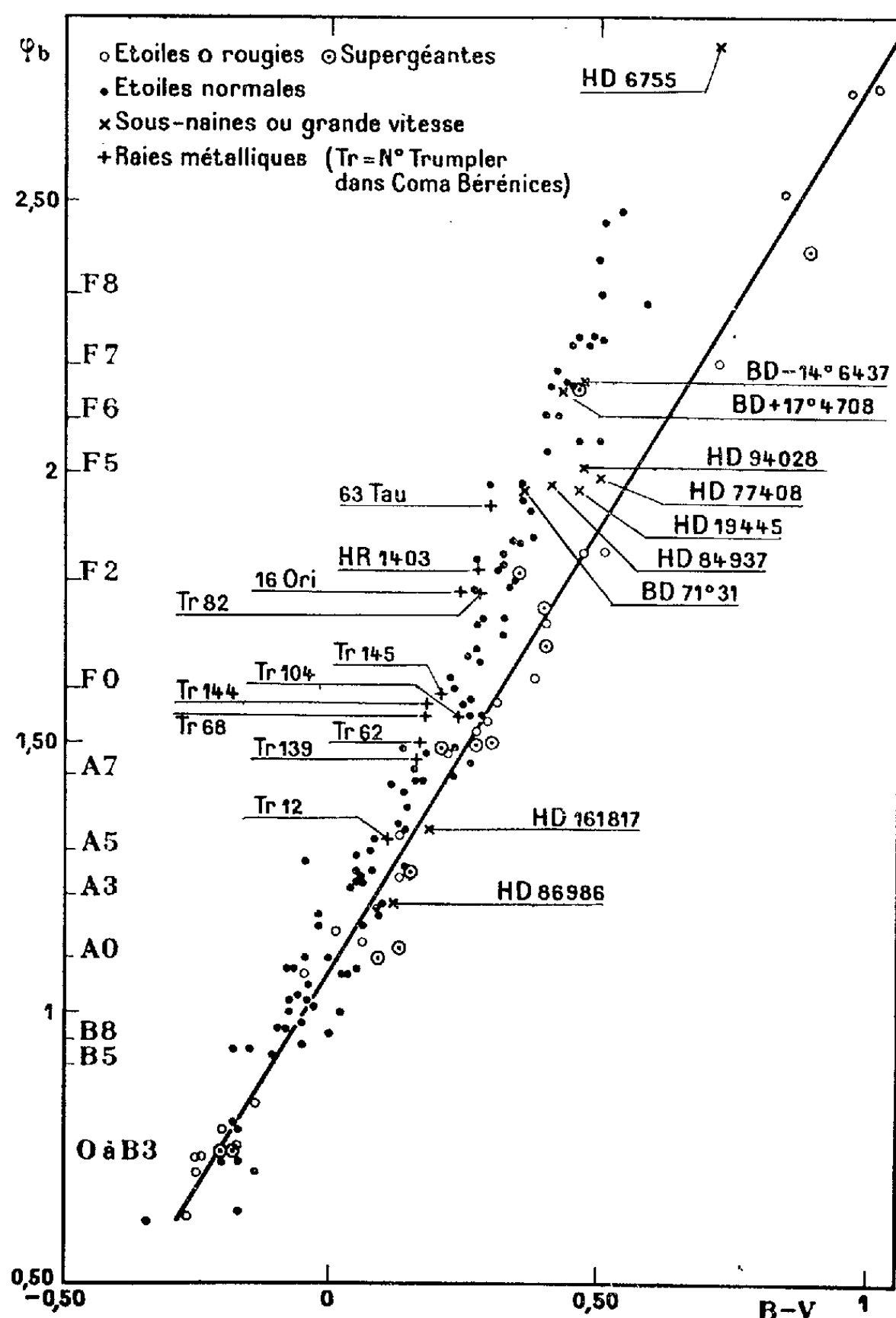
INFLUENCE DE LA DISCONTINUITÉ VISIBLE. — Il est maintenant bien établi <sup>(2)</sup> que, tandis que le spectre des étoiles avancées (à partir des dernières sous-classes F) s'identifie sensiblement à celui d'un corps noir, celui des étoiles O et B présente un excès de radiations jaunes-rouges de telle sorte que leur gradient par rapport à un corps noir (ou par rapport à une étoile avancée) présente une sorte de discontinuité vers 4 800 Å.

Cette discontinuité se retrouve lorsqu'on compare une étoile O rougie à une étoile avancée de même gradient  $\Phi_b$ . Elle n'affecte pas sensiblement la magnitude B car la zone de sensibilité du filtre correspondant est presque entièrement située à des longueurs d'onde inférieures à 4 800 Å. Par contre, elle agit sur la magnitude V, la zone de sensibilité du filtre jaune étant située à des longueurs d'onde supérieures à cette valeur : pour l'étoile O rougie, V est plus petit et B-V plus grand que pour l'étoile avancée de même gradient  $\Phi_b$ ; ceci explique le déplacement vers la gauche des étoiles avancées par rapport aux étoiles O rougies, constaté sur le diagramme.

Ce déplacement peut être calculé et le résultat est en bon accord avec les observations.

REMARQUES COMPLÉMENTAIRES. — *a. Supergéantes.* — Les super-

géantes des premiers types spectraux se placent au voisinage de la droite matérialisée par les étoiles O rouges. La courbure vers la gauche du lieu de leurs points n'apparaît que pour les types postérieurs à A7. Ceci s'ex-



plique aisément : chez les supergéantes, en effet, la discontinuité dans le visible se maintient jusqu'à cette sous-classe, alors que chez les naines elle s'atténue dès la sous-classe A0 <sup>(2)</sup>.

*b. Étoiles à raies métalliques.* — Les étoiles à raies métalliques se groupent sur la gauche des points correspondants aux étoiles normales. Ceci s'explique également. En effet, il résulte de travaux récents <sup>(3)</sup> que leur discontinuité visible est beaucoup plus faible que pour les étoiles normales de même gradient bleu, ce qui les apparente aux étoiles plus avancées. Il

est donc normal de les trouver comme ces dernières plus loin de la droite des étoiles O rougies.

*c. Sous-naines.* — Le spectre des sous-naines étudiées par L. Divan <sup>(4)</sup> présente les caractéristiques inverses : leur discontinuité dans le visible est plus grande que celle des étoiles normales ayant le même gradient. Effectivement, elles se situent à droite des étoiles normales.

Pour conclure, soulignons que le diagramme présenté ici donne une preuve de l'existence de la discontinuité visible des étoiles chaudes indépendamment de toute mesure photographique faite dans la région où se produit cette discontinuité.

<sup>(1)</sup> D. CHALONGE, *Ann. Astroph.*, 19, 1956, p. 258.

<sup>(2)</sup> J. BERGER, D. CHALONGE, L. DIVAN et A. M. FRINGANT, *Ann. Astroph.*, 19, 1956, p. 269.

<sup>(3)</sup> J. BERGER, A. M. FRINGANT et C. MENNERET, *Ann. Astroph.*, 19, 1956, p. 294.

<sup>(4)</sup> *Ann. Astroph.*, 19, 1956, p. 287.

(Institut d'Astrophysique, Paris.)

#### RELATIVITÉ. — Équations aux variations de la Relativité générale.

Note de M<sup>me</sup> ÉLIANE FAIVRE-BLANCHETON, transmise par M. Georges Darmois.

Formation des équations aux variations de la Relativité générale. Problème de Cauchy. Forme réduite.

Sur une variété différentiable  $V_4$  satisfaisant à l'axiomatique de la Relativité générale, on suppose connue une métrique hyperbolique normale

$$(1) \quad ds^2 = a_{\alpha\beta}(x) dx^\alpha dx^\beta \quad (x \in V_4).$$

On prendra pour cette métrique une solution des équations de la Relativité. On se propose de former les équations aux variations correspondantes, c'est-à-dire d'étudier les solutions voisines de celle-ci.

On désignera respectivement par  $A_{\lambda}^{\mu}{}_{\nu}$ ,  $R_{\alpha\beta}$ ,  $S_{\alpha}^{\beta}$  les coefficients de la connexion riemannienne et les composantes du tenseur de Ricci et du tenseur d'Einstein de (1).

1° On considère sur  $V_4$  une famille à un paramètre de métriques hyperboliques normales

$$(2) \quad ds_{\varepsilon}^2 = g_{\alpha\beta}(x, \varepsilon) dx^\alpha dx^\beta$$

qui pour  $\varepsilon = 0$  coïncide avec (1). On suppose que les  $g_{\alpha\beta}$  admettent les développements limités

$$g_{\alpha\beta} = a_{\alpha\beta} + \varepsilon \gamma_{\alpha\beta} + O(\varepsilon^2).$$

Si  $G_{\lambda}^{\mu}{}_{\nu}$ ,  $R_{\alpha\beta}$ ,  $S_{\alpha}^{\beta}$  désignent respectivement les coefficients de la connexion riemannienne et les composantes du tenseur de Ricci et du tenseur d'Einstein

de (2), nous pourrions écrire

$$\begin{aligned} G_{\lambda}^{\mu\nu} &= A_{\lambda}^{\mu\nu} + \varepsilon \Gamma_{\lambda}^{\mu\nu} + O(\varepsilon^2), \\ R_{\alpha\beta} &= \mathcal{R}_{\alpha\beta} + \varepsilon P_{\alpha\beta} + O(\varepsilon^2), \\ S_{\alpha}^{\beta} &= \mathcal{S}_{\alpha}^{\beta} + \varepsilon \Sigma_{\alpha}^{\beta} + O(\varepsilon^2), \end{aligned}$$

Si  $\mathcal{S}_{\alpha}^{\beta}$  est le tenseur d'impulsion-énergie de (1), celui de (2) peut s'écrire

$$\mathcal{S}_{\alpha}^{\beta} + \varepsilon E_{\alpha}^{\beta} + O(\varepsilon^2).$$

En identifiant les coefficients de  $\varepsilon$ , on obtient

$$\Gamma_{\lambda}^{\mu\nu} = \frac{1}{2} [\nabla_{\lambda} \gamma_{\nu}^{\mu} + \nabla_{\nu} \gamma_{\lambda}^{\mu} - \nabla^{\mu} \gamma_{\lambda\nu}],$$

où  $\nabla_{\lambda}$  est l'opérateur de dérivation covariante associé à (1) et où

$$\gamma_{\lambda}^{\mu} = a^{\mu\rho} \gamma_{\lambda\rho}, \quad \nabla^{\mu} = a^{\mu\rho} \nabla_{\rho}.$$

Si l'on pose (1)

$$(3) \quad \Gamma_{\alpha}^{\beta} = \gamma_{\alpha}^{\beta} - \frac{1}{2} \delta_{\alpha}^{\beta} \gamma_{\lambda}^{\lambda}$$

et (1)

$$(4) \quad \nabla_{\lambda} \Gamma_{\alpha}^{\lambda} = Y_{\alpha},$$

il vient

$$(E) \quad \Sigma_{\alpha}^{\beta} = -\frac{1}{2} \left[ \nabla_{\lambda} \nabla^{\lambda} \Gamma_{\alpha}^{\beta} - \mathcal{R}_{\rho}^{\beta} \Gamma_{\alpha}^{\rho} + \mathcal{R}_{\alpha}^{\rho} \Gamma_{\rho}^{\beta} + 2 \left( \mathcal{R}^{\rho\alpha, \lambda\beta} - \frac{1}{2} \delta_{\alpha}^{\beta} \mathcal{R}_{\lambda}^{\rho} \right) \Gamma_{\rho}^{\lambda} - \mathcal{S}_{\alpha}^{\beta} \Gamma_{\lambda}^{\lambda} \right. \\ \left. - \nabla_{\alpha} Y^{\beta} - \nabla^{\beta} Y_{\alpha} + \delta_{\alpha}^{\beta} \nabla_{\rho} Y^{\rho} \right] = \chi E_{\alpha}^{\beta}.$$

2° Supposons donnés sur une hypersurface  $S(x^0=0)$ , partout orientée dans l'espace, les  $\gamma_{\mu}^{\lambda}$  et leurs dérivées premières. On suppose satisfaites sur  $S$  les quatre conditions

$$(5) \quad \Sigma_{\alpha}^0 = \chi E_{\alpha}^0.$$

Étant données au voisinage de  $S$  quatre fonctions  $Y_{\alpha}$  satisfaisant sur  $S$  les conditions

$$(6) \quad Y_{\alpha} = \nabla_{\lambda} \Gamma_{\alpha}^{\lambda},$$

le système (E) où les  $Y_{\alpha}$  ont les valeurs données admet une solution unique  $\Gamma_{\alpha}^{\beta}$  correspondant aux données de Cauchy. On vérifie que (5) et le jeu des identités de conservation pour la métrique (2) entraînent que (6) est vérifiée dans tout le voisinage de  $S$ .

3° Dans (2), il est possible d'effectuer un changement de coordonnées

$$(7) \quad x^{\lambda} = y^{\lambda} + \varepsilon \varphi^{\lambda}(y^{\mu})$$

dépendant de  $\varepsilon$ . Aux  $Y_{\alpha}$  se trouvent substitués les  $Y'_{\alpha}$  tels que

$$(8) \quad Y'_{\alpha} = Y_{\alpha} + \nabla_{\lambda} \nabla^{\lambda} \varphi_{\alpha} + \mathcal{R}_{\alpha}^{\rho} \varphi_{\rho}.$$



Le changement de variables (7) permet donc de se ramener au cas où les  $Y_\alpha$  sont nuls : il suffit de résoudre le système hyperbolique aux  $\varphi_\alpha$  déduit de (8).

Les équations d'Einstein prennent la forme

$$-\frac{1}{2} \left[ \nabla_\lambda \nabla^\lambda \Gamma_\alpha^\beta - \mathcal{R}_\rho^\beta \Gamma_\alpha^\rho + \mathcal{R}_\alpha^\rho \Gamma_\rho^\beta + 2 \left( \mathcal{R}^{\rho\alpha}{}_{,\lambda}{}^\beta - \frac{1}{2} \partial_\alpha^\beta \mathcal{R}_\lambda^\rho \right) \Gamma_\rho^\lambda - \mathcal{S}_\alpha^\beta \Gamma_\lambda^\lambda \right] = \chi E_\alpha^\beta,$$

où

$$\nabla_\lambda \Gamma_\alpha^\lambda = 0.$$

Des applications des équations formées seront données ultérieurement.

(<sup>1</sup>) L'introduction de ces quantités est due à une conversation avec M. J. M. Souriau.

THÉORIES PHYSIQUES. — *Sur la structure de l'électron*. Note de MM. **GEORGES JAKOBI** et **NICOLAS KOLESNIKOV**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre l'équivalence, dans le cas statique, d'une théorie non linéaire du type Born-Infeld avec une théorie linéaire où l'électron a une charge non ponctuelle. On montre qu'une répartition de charge d'un seul signe est impossible.

*Forme générale du lagrangien*. — Born et Infeld (<sup>1</sup>) ont défini leur théorie du champ non linéaire par deux tenseurs  $p_{\mu\nu}$  et  $f_{\mu\nu}$  que nous prendrons tels que

$$\begin{aligned} \sqrt{4\pi} \mathbf{B} &= (f_{12}, f_{23}, f_{31}), & \sqrt{4\pi} \mathbf{H} &= (p_{12}, p_{23}, p_{31}), \\ -i\sqrt{4\pi} \mathbf{E} &= (f_{14}, f_{24}, f_{34}), & i\sqrt{4\pi} \mathbf{D} &= (p_{14}, p_{24}, p_{34}). \end{aligned}$$

Le lagrangien sera pris fonction de l'invariant  $f_{\mu\nu} f^{\mu\nu}$  :  $L = L(f_{\mu\nu})$ . Alors nous avons  $p^{\mu\nu} = \partial L / \partial f_{\mu\nu}$ . Or  $dL = (\partial L / \partial f_{\mu\nu}) df_{\mu\nu} = p^{\mu\nu} df_{\mu\nu}$ .  
d'où

$$(1) \quad L = \int_r^\infty p^{\mu\nu} df_{\mu\nu}.$$

Soit dans le cas statique

$$(1 \text{ bis}) \quad L = \frac{1}{4\pi} \int_r^\infty \vec{D} \cdot d\vec{E}.$$

On vérifiera aisément que si l'on se donne le lagrangien de Maxwell ou de Born on retombe bien sur les champs correspondants en notant  $D = e/r^2$ , formule qui reste vraie même dans le cas de l'électromagnétisme non linéaire.

2. *Répartition de charge équivalente*. — Nous allons supposer que le champ non linéaire créé par l'électron ponctuel est le même que celui obtenu dans une théorie linéaire où l'électron est étalé et a une distribution de charge  $e\rho(r)$ . Il est indispensable pour que la charge obtenue soit bien celle de l'électron que l'on ait la relation

$$(A) \quad 4\pi \int_0^\infty \rho(r) r^2 dr = 1.$$

Appliquons alors le théorème de Gauss, nous avons

$$E \cdot 4\pi r^2 = 4\pi \cdot 4\pi e \int_0^r \rho(r') r'^2 dr',$$

d'où

$$(2) \quad E = 4\pi e \frac{1}{r^2} \int_0^r \rho(r') r'^2 dr'.$$

Calculons maintenant le lagrangien, nous avons après intégration par parties

$$(3) \quad \mathcal{L} = \frac{1}{2} \left[ D^2 \int_0^r \rho(r') r'^2 dr' + \int_r^\infty D^2(r') \rho(r') r'^2 dr' \right].$$

3. *Calcul de la masse électromagnétique de l'électron.* — Nous avons

$$T_{44} = \frac{1}{4\pi} (DE - \mathcal{L}), \quad \text{or} \quad DE = 4\pi D^2 \int_0^r \rho(r') r'^2 dr'$$

d'où

$$T_{44} = \frac{1}{2} \left[ D^2 \int_0^r \rho(r') r'^2 dr' - \int_r^\infty D^2(r') \rho(r') r'^2 dr' \right].$$

Nous avons

$$\int_0^\infty T_{44} dr = mc^2, \quad \text{d'où} \quad \frac{2mc^2}{e^2} = \frac{2}{3} \int_0^\infty 4\pi \rho(r') \frac{r'^2 dr'}{r'} = \frac{2}{3} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle$$

A condition que  $\rho(r)$  converge moins vite que  $1/r^2$ . Or,  $e^2/mc^2 = r_0$  est le rayon classique de l'électron, donc

$$(B) \quad \frac{3}{r_0} = \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle.$$

4. *Impossibilité d'une répartition de charge ayant partout le même signe.* — Nous avons le rayon quadratique moyen qui est défini par

$$(C) \quad \langle r^2 \rangle = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) r^4 dr.$$

Montrons maintenant que, quel que soit  $\rho(r)$  conservant le même signe pour tout  $r$  on obtient

$$\langle r^2 \rangle \geq \left( \frac{r_0}{3} \right)^2.$$

En effet, pour que ceci ait lieu, il faut que

$$(4) \quad \frac{\int_0^\infty \rho(r) r^4 dr}{\int_0^\infty \rho(r) r^2 dr} \geq \left[ \frac{\int_0^\infty \rho(r) r^2 dr}{\int_0^\infty \rho(r) r dr} \right]^2.$$

Soit

$$\int_0^\infty \rho(r) r^4 dr \left[ \int_0^\infty \rho(r) r dr \right]^2 \geq \left[ \int_0^\infty \rho(r) r^2 dr \right]^3.$$

Posons maintenant  $\varphi(r) = \rho(r)r^2$ . Nous avons alors

$$(5) \quad \left[ \int_0^\infty \varphi(r) r^2 dr \right] \left[ \int_0^\infty \varphi(r) \frac{dr}{r} \right]^2 \geq \left[ \int_0^\infty \varphi(r) dr \right]^3.$$

Partageons l'intervalle  $0, \infty$  en segments très petits et l'on a alors la relation (5 bis) au lieu de

$$(5 \text{ bis}) \quad \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \left[ \sum_{i=0}^\infty \varphi(r_i) r_i^2 \Delta r_i \left( \sum_{j=0}^\infty \varphi(r_j) \frac{\Delta r_j}{r_j} \right)^2 \geq \left( \sum_{i=0}^\infty \varphi(r_i) \Delta r_i \right)^3 \right].$$

Soit

$$(6) \quad \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \left[ \sum_{i>j>k} \varphi(r_i) \varphi(r_j) \varphi(r_k) \frac{\Delta r_i}{r_i} \frac{\Delta r_j}{r_j} \frac{\Delta r_k}{r_k} (r_i^2 + r_j^2 + r_k^2 - 3r_i r_j r_k) \right] \geq 0.$$

Cette inégalité sera toujours vérifiée si

$$(r_i^2 + r_j^2 + r_k^2 - 3r_i r_j r_k) \geq 0.$$

Or

$$r_i^2 + r_j^2 + r_k^2 - 3r_i r_j r_k = \frac{1}{2} (r_i + r_j + r_k) [(r_i - r_j)^2 + (r_j - r_k)^2 + (r_k - r_i)^2],$$

dans ces conditions l'inégalité est toujours vérifiée et l'on a pour tout  $\rho(r)$  conservant le même signe quel que soit  $r$ ,

$$\boxed{\langle r^2 \rangle \geq \frac{r_0^2}{9}}.$$

Or, des expériences de diffusion électron-proton il résulte que la somme des rayons quadratiques moyens du proton et de l'électron est égale à  $0,77 \cdot 10^{-13}$  cm, c'est pourquoi le rayon quadratique moyen de l'électron doit être pour le moins inférieur à cette valeur, c'est-à-dire  $\langle r^2 \rangle \leq (0,77 \cdot 10^{-13} \text{ cm})^2$ .

Par ailleurs  $r_0 = 2,8 \cdot 10^{-13}$  cm et l'inégalité n'est donc jamais vérifiée.

Il est important de noter que cette incompatibilité est encore renforcée si l'on suppose que la masse de l'électron n'est pas entièrement d'origine électromagnétique <sup>(2)</sup>.

5. *Remarque sur la covariance.* — Nous avons deux possibilités de bâtir une théorie générale de l'électron :

a. Théorie linéaire d'un électron étendu, lequel n'est pas un invariant relativiste.

b. Théorie non linéaire de l'électron étendu.

Dans le cas de la théorie non linéaire, la forme du lagrangien est entièrement déterminée par la donnée de la répartition de la charge  $\rho(r)$ . En effet, d'après (2) dans le cas statique  $r = \varphi(E^2)$ , d'où d'après (3),  $L = L[\varphi(E^2)]$ ; soit dans le cas général,  $L = L\{\varphi[(E^2 - B^2)/8\pi]\}$ .

6. *Remarque.* — Tout ce qui précède peut être considéré de deux points de vue différents :

a. On ne fait aucune hypothèse sur un modèle de la matière et nous allons obtenir un formalisme commode pour décrire l'électron dans une théorie non linéaire.

b. On considère la matière comme formée de corpuscules chargés électriquement dont les dimensions sont très petites devant les dimensions des particules élémentaires. Dans ce cas, nous obtiendrons une véritable structure physique de l'électron.

7. *Conclusions.* — Vu l'intérêt théorique du problème de la structure de l'électron, il serait souhaitable que l'on réalise des expériences de diffusion électron-électron <sup>(3)</sup>. De la répartition angulaire on pourrait vérifier les changements de signe prévus pour  $\rho(r)$ . Toutefois il serait important d'étudier auparavant le rôle des effets du vide.

<sup>(1)</sup> BORN, *Proc. Roy. Soc., A*, 143, 1934, p. 410; BORN et INFELD, *Proc. Roy. Soc., A*, 144, 1934, p. 425; INFELD, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 32, 1936, p. 127; 33, 1937, p. 70; IVANENKO et SOKOLOV, *Théorie classique du champ*.

<sup>(2)</sup> HOFSTADTER, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 851.

<sup>(3)</sup> PETOUKHOV, *Z. E. T. P.*, 32, 1957, p. 379.

(Laboratoire de Théories physiques, Institut H. Poincaré, Paris.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Champ vectoriel chargé de masse propre nulle.*

Note (\*) de M. Tzou Kuo-Hsien, présentée par M. Louis de Broglie.

L'interaction d'un champ vectoriel de spin 1 avec un champ électromagnétique est formulée dans une théorie compatible, lorsque la masse propre est nulle. Le moment magnétique propre doit être deux fois celui de la théorie habituelle.

1. Il semble que, dans la nature, toutes les particules de masse propre nulle sont des particules neutres (neutrino, photon, graviton). Mais l'existence de particules de masse propre nulle électriquement chargées n'est pas incompatible avec la Mécanique classique (relativiste), car de telles particules, sous l'action d'un champ électromagnétique, peuvent bien changer d'énergie et de quantité de mouvement sans changer de vitesse qui reste toujours  $c$ . Alors, la théorie des champs actuelle, selon le principe de correspondance, ne peut pas non plus exclure théoriquement l'existence de telles particules.

La formulation usuelle d'une particule chargée de spin 1 nous donne cependant une théorie incompatible, lorsque la masse propre est nulle. En tenant compte de l'invariance de jauge du champ électromagnétique, les équations d'onde d'un champ vectoriel de masse propre non nulle sont, selon la théorie habituelle,

$$(1) \quad \mathcal{D}_\rho F_{\rho\lambda} - m^2 A_\lambda = 0, \quad \mathcal{D}_\rho^* F_{\rho\lambda}^* - m^2 A_\lambda^* = 0,$$

où  $\mathcal{D}_\lambda = \partial_\lambda - ie a_\lambda$ ,  $F_{\lambda\rho} = \mathcal{D}_\lambda A_\rho - \mathcal{D}_\rho A_\lambda$ , etc.,  $\mathcal{A}_\lambda$  étant le vecteur potentiel du

champ électromagnétique. Si l'on met  $m = 0$  dans (1), on aura

$$(2) \quad \mathcal{O}_\rho F_{\rho\lambda} = 0, \quad \mathcal{O}_\rho^* F_{\rho\lambda}^* = 0.$$

On en tire alors

$$0 = \mathcal{O}_\lambda \mathcal{O}_\rho F_{\rho\lambda} = \frac{ie}{2} f_{\lambda\rho} F_{\lambda\rho}, \quad (f_{\lambda\rho} = \partial_\lambda a_\rho - \partial_\rho a_\lambda),$$

d'où  $F_{\lambda\rho} = 0$ , étant donné que  $f_{\lambda\rho}$  peut prendre des valeurs arbitraires. Les équations (2) ne représentent donc pas un champ vectoriel non nul.

2. Mais les équations d'ondes suivantes constituent bien une description compatible d'un champ vectoriel chargé de masse propre nulle en interaction avec un champ électromagnétique :

$$(3) \quad \begin{cases} \Omega_\lambda \equiv \mathcal{O}_\rho F_{\rho\lambda} - ie(f_{\lambda\rho} + M_{\lambda\rho}) A_\rho = 0, \\ \Omega_\lambda^* \equiv \mathcal{O}_\rho^* F_{\rho\lambda}^* + ie(f_{\lambda\rho} + M_{\lambda\rho}) A_\rho^* = 0; \end{cases}$$

$$(4) \quad \begin{aligned} \square a_\lambda &= -J_\lambda, & \partial_\lambda a_\lambda &= 0; \\ M_{\lambda\rho} &= ie(A_\lambda^* A_\rho - A_\rho^* A_\lambda), \end{aligned}$$

$$(5) \quad J_\lambda = ie(F_{\lambda\rho}^* A_\rho - A_\rho^* F_{\lambda\rho}) + \partial_\rho M_{\rho\lambda}.$$

On démontre que  $\mathcal{O}_\lambda \Omega_\lambda = 0$ ,  $\mathcal{O}_\lambda^* \Omega_\lambda^* = 0$ . La fonction lagrangienne est, dans ce cas,

$$(6) \quad L = -\frac{1}{2} F_{\lambda\rho}^* F_{\lambda\rho} - \frac{1}{2} M_{\lambda\rho} f_{\lambda\rho} - \frac{1}{4} M_{\lambda\rho} M_{\lambda\rho} - \frac{1}{2} \partial_\lambda a_\rho \partial_\lambda a_\rho.$$

Cette théorie peut se généraliser au cas où la masse propre n'est pas nulle. On a alors, au lieu de (3),

$$(7) \quad \mathcal{O}_\rho F_{\rho\lambda} - m^2 A_\lambda - ie(f_{\lambda\rho} + M_{\lambda\rho}) A_\rho = 0,$$

et l'équation complexe conjuguée. Le champ électromagnétique obéit toujours à l'équation (4) avec la même expression (5) pour  $J_\lambda$ . Le lagrangien est maintenant  $L - m^2 A_\lambda^* A_\lambda$ . De l'équation (7), on tire, si  $m \neq 0$ ,

$$(8) \quad \mathcal{O}_\lambda A_\lambda = 0, \quad \mathcal{O}_\lambda^* A_\lambda^* = 0.$$

Les conditions supplémentaires (8) peuvent bien être imposées au champ  $A_\lambda$ , même quand  $m = 0$ . L'équation (3) devient alors

$$(9) \quad \mathcal{O}_\rho \mathcal{O}_\rho A_\lambda - ie(2f_{\lambda\rho} + M_{\lambda\rho}) A_\rho = 0,$$

et le lagrangien correspondant s'écrit

$$(10) \quad L' = -\mathcal{O}_\lambda^* A_\rho \mathcal{O}_\lambda A_\rho - M_{\lambda\rho} f_{\lambda\rho} - \frac{1}{4} M_{\lambda\rho} M_{\lambda\rho} - \frac{1}{2} \partial_\lambda a_\rho \partial_\lambda a_\rho.$$

En fait,  $L'$  est égal à  $L$  (à un terme de divergence près).

3. La présente théorie des interactions électromagnétiques d'un champ vectoriel ne diffère de la formulation usuelle ( $m \neq 0$ ) que par un couplage supplémentaire du type dipolaire ( $\sim M_{\lambda\rho} f_{\lambda\rho}$ ) et par un « self-couplage » dipolaire du champ  $A_\lambda$  ( $\sim M_{\lambda\rho} M_{\lambda\rho}$ ). Soumis à la condition supplémentaire (8), le

champ  $A_\lambda$  a un spin total 1 et une densité d'énergie positive définie. Mais il a un moment magnétique propre double de celui de la théorie habituelle. En fait, la densité de courant-charge (5) peut s'écrire

$$J_\lambda = j_\lambda + 2 \partial_\rho M_{\rho\lambda}, \quad j_\lambda = ie(\omega_\lambda^* A_\rho^* A_\rho - A_\rho^* \omega_\lambda A_\rho).$$

$j_\lambda$  est le courant de convection et  $2M_{\rho\lambda}$  la densité de polarisation dipolaire. Une particule chargée de spin 1 doit donc avoir, dans son système propre, un moment magnétique égal à  $e/m$ , deux fois le « magnéton mésique »  $e/2m$  (les effets radiatifs étant négligés).

M. Pauli a indiqué que la théorie du champ vectoriel de spin 1 de masse propre non nulle comporte une ambiguïté en ce qui concerne le moment magnétique propre (<sup>1</sup>). On peut en fait ajouter sans incompatibilité au lagrangien du champ (en théorie habituelle) un terme du type  $(\alpha/2) M_{\lambda\rho} f_{\lambda\rho}$ ,  $\alpha$  étant une constante réelle quelconque. Ce terme supplémentaire changera le moment magnétique par un facteur  $1 - \alpha$ . D'après ce que nous avons montré plus haut, si une particule chargée de masse propre non nulle doit obéir à des équations d'ondes semblables à celles d'une telle particule de masse propre nulle, le facteur  $\alpha$  sera déterminé et il est égal à  $-1$ .

4. Un champ vectoriel neutre de masse propre nulle ( $A_\lambda^* = A_\lambda$ ) comporte un arbitraire de jauge, c'est-à-dire qu'il est invariant par rapport à la transformation de jauge

$$(11) \quad A_\lambda \rightarrow A_\lambda + \partial_\lambda \Lambda \quad (\square \Lambda = 0).$$

Un tel champ chargé en interaction avec un champ électromagnétique pourrait comporter aussi un arbitraire de ce genre. Mais la transformation de jauge sera compliquée et devra satisfaire à deux conditions : (i) Elle doit se réduire à (11) en l'absence de champ électromagnétique, et (ii) par rapport à elle,  $J_\lambda$  doit être invariant, pour que le champ électromagnétique soit indépendant du jauge du champ  $A_\lambda$ .

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(<sup>1</sup>) W. PAULI, *Rev. Mod. Phys.*, 13, 1941, p. 203.

#### PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Diffusion par deux potentiels.*

Note (\*) de M. DAVID PARK, présentée par M. Louis de Broglie.

Expression de l'opérateur d'évolution d'un système quantique soumis à deux interactions sous la forme d'un produit de facteurs se référant aux deux interactions individuellement et de leur interférence. Connection avec des formules connues.

1. Dans une Note récente (<sup>1</sup>) nous avons discuté une méthode pour formuler les problèmes de diffusion dans lesquels l'énergie d'interaction peut être considérée comme composée de deux parties. (On peut généraliser facilement

les résultats de ce calcul au cas de  $n$  particules.) Dans ce travail on a d'abord séparé la fonction d'ondes et l'amplitude de transition en deux parties, dont l'une est due à l'une des interactions et l'autre au reste des effets, provenant de l'autre potentiel et de leurs effets mutuels. Il y a des problèmes dans lesquels cette décomposition représente tout naturellement le sens physique <sup>(1)</sup>. Mais, en général, l'intuition qu'on a d'un tel processus est que la première interaction produit une certaine altération dans la fonction d'ondes et que la deuxième l'altère encore plus, c'est-à-dire que l'amplitude de transition devrait comprendre un opérateur d'interaction ou d'évolution exprimé comme un produit de facteurs impliquant les deux interactions, et non comme une somme. Le but de la présente Note est de donner cette nouvelle décomposition.

2. Pour donner une idée intuitive des calculs à suivre, nous allons d'abord considérer un problème très simple qui montre néanmoins les mêmes effets caractéristiques : la diffusion par deux centres de forces fixes, et situés au-delà de leurs rayons d'interaction. L'amplitude totale de transition sera celle due aux deux centres individuels, plus celle due à la diffusion multiple par les deux centres tour à tour. Cette situation est considérée par K. A. Brueckner <sup>(2)</sup> en connection avec les processus pion-deutéron; nous pouvons la simplifier encore en nous bornant au cas des énergies suffisamment faibles pour que seules des ondes à symétrie sphérique soient diffusées. Soient  $f_1$  et  $f_2$  les amplitudes pour les deux centres agissants seuls et  $R$  leur séparation. L'amplitude totale sera <sup>(2)</sup>

$$(1) \quad f = R \frac{(f_1 + f_2) R + 2 f_1 f_2}{R^2 - f_1 f_2} = f_1 + f_2 + f_1 f_2 \frac{2R + f_1 + f_2}{R^2 - f_1 f_2},$$

où le dernier terme, qui s'annule quand  $R$  tend vers l'infini, représente évidemment l'effet de la diffusion multiple. Nous pouvons considérer ce calcul comme prototype de ceux qui suivent.

3. Soit l'équation d'ondes

$$(2) \quad i\hbar \partial_t \psi = (H_0 + V) \psi, \quad V = V_1 + V_2.$$

Nous allons écrire la solution correspondant à une diffusion sous la forme  $\psi = U\varphi$ , où  $\varphi$  satisfait à l'équation d'ondes libres et où  $U$  sera décomposé en facteurs conformément à ce que nous avons dit plus haut. Si les  $V$  sont indépendants du temps, il convient de considérer des composantes de  $\psi$  et  $\varphi$  d'énergies  $E$  bien déterminées, et d'écrire les solutions causales et anticausales <sup>(1)</sup> de l'équation (1) sous la forme  $\psi^{(\pm)} = \varphi + \chi^{(\pm)}$ , où

$$(3) \quad \chi^{(\pm)} = G^{(\pm)} V \psi^{(\pm)}, \quad G^{(\pm)} = \lim_{\gamma \rightarrow 0} (E - H_0 \pm i\gamma)^{-1}.$$

Il suit de ceci que nous pouvons écrire  $U$  sous la forme  $U = 1 + t$ , où

$$(4) \quad \chi^{(+)} = t\varphi, \quad t = (1 - G^{(+)} V)^{-1} G^{(+)} V,$$

et une expression semblable pour  $\chi^{(-)}$ . Désignant par  $t_1$  et  $t_2$  les  $t$  formés avec

$V_1$  et  $V_2$ , il nous faut maintenant exprimer  $t$  en termes de  $t_1$  et  $t_2$ . Avec  $GV_1 = t_1(1+t_1)^{-1}$ , etc., nous obtenons la relation opératorielle

$$t = [1 - t_1(1+t_1)^{-1} - t_2(1+t_2)^{-1}]^{-1} [t_1(1+t_1)^{-1} + t_2(1+t_2)^{-1}]$$

qui se simplifie sous la forme

$$(5) \quad t = (1+t_2)(1-t_1t_2)^{-1}(1+t_1) - 1,$$

d'où le résultat cherché

$$(6) \quad U = U_2(1-t_1t_2)^{-1}U_1 \equiv U_1(1-t_2t_1)^{-1}U_2.$$

Nous pouvons présenter ce résultat sous plusieurs formes. Le développement de (5) s'écrit

$$(7) \quad t = t_1 + t_2 + t_1t_2 + t_2t_1 + t_1t_2t_1 + t_2t_1t_2 + \dots,$$

correspondant à un réarrangement des graphes de Feynman d'un type qui paraît nouveau. Si l'équation (2) est soluble exactement avec  $V_1$  par exemple, la solution étant alors notée  $\psi_1$ , (6) nous donne pour la solution causale complète

$$(8) \quad \psi^{(+)} = U\varphi = (1+t_2)(1-t_1t_2)^{-1}\psi_1^{(+)} = (1+t_2+t_1t_2+t_2t_1t_2+\dots)\psi_1^{(+)}.$$

Cette série aussi peut être représentée par des graphes à la manière de Feynman.

4. Revenons enfin au problème de Brueckner. Dans le cas considéré, il est aisé de voir que l'application de  $t$  équivaut à la multiplication par  $f/r$ , où  $r$  représente la distance à laquelle  $\psi$  est évaluée. Nous tirons de (7)

$$\frac{f}{r} = \frac{f_1}{r} + \frac{f_2}{r} + \frac{f_1}{r} \frac{f_2}{R} + \frac{f_2}{r} \frac{f_1}{R} + \frac{f_1}{r} \frac{f_2}{R} \frac{f_1}{R} + \frac{f_2}{r} \frac{f_1}{R} \frac{f_2}{R} + \dots,$$

ce qui est exactement l'expression (1).

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) D. PARK, *Il Nuovo Cimento*, **5**, 1955, p. 979.

(<sup>2</sup>) *Phys. Rev.*, **89**, 1953, p. 834. Voir aussi S. D. DRELL et L. VERLET, *Phys. Rev.*, **99**, 1955, p. 849 et I. M. SMUSHKEVICH, *J. E. T. P. (U. R. S. S.)*, **31**, 1956, p. 725.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les fonctions d'ondes associées au mouvement des corpuscules en Mécanique ondulatoire*. Note de M. GÉRARD PETIAU, présentée par M. Louis de Broglie.

Les fonctions d'ondes guidées générales sont obtenues à partir d'une solution de l'équation d'ondes combinaison de solutions régulières et singulières représentant la structure du corpuscule dans un repère propre et en utilisant les transformations laissant l'équation d'ondes invariante au cours du temps.

A la suite d'études critiques approfondies des difficultés conceptuelles contenues dans la forme aujourd'hui classique de la Mécanique ondulatoire,



M. Louis de Broglie a proposé de modifier celle-ci de façon à y introduire explicitement les caractères que l'on attribue à un corpuscule localisé possédant une structure interne et décrivant au cours du temps une trajectoire bien définie.

J'ai déjà signalé <sup>(1)</sup> certains cas de solutions des équations d'ondes de la Mécanique ondulatoire possédant des singularités localisées caractéristiques d'une structure corpusculaire et décrivant des trajectoires de type classique. Je me propose ici de préciser sur un exemple simple les types de fonctions d'ondes que l'on peut être conduit à considérer dans une forme plus générale de Mécanique ondulatoire dans laquelle les fonctions d'ondes usuelles ne sont qu'une classe restreinte et très particulière parmi des fonctions d'ondes d'un type général que j'appellerai fonctions d'ondes guidées.

Considérant une équation d'ondes relativiste du type de Klein-Gordon ou de Dirac dans le cas d'interaction avec un champ électromagnétique extérieur, j'admet qu'un corpuscule de type donné est représenté complètement par une solution  $\psi_0(x, y, z, t)$  de cette équation dans un repère  $R_0(x, y, z, t)$  considéré comme repère propre ou fondamental. Cette solution sera obtenue, l'équation d'ondes étant linéaire, par une combinaison de solutions régulières du type considéré par la Mécanique ondulatoire usuelle et de solutions présentant des singularités mathématiques de types et de localisations donnés arbitrairement dans le système  $R_0$ .

Nous définissons le guidage ou champs des trajectoires du corpuscule par les transformations (lorsqu'elles existent) du type  $x = X(x', y', z', t')$ ,  $y = Y(x', y', z', t')$ ,  $z = Z(x', y', z', t')$ ,  $t = T(x', y', z', t')$  laissant l'équation d'ondes invariante. Les fonctions d'ondes guidées seront l'ensemble des fonctions

$$\psi(x', y', z', t') = \psi_0[X(x', y', z', t'), \dots, T(x', y', z', t')].$$

Les fonctions d'ondes guidées déduites d'une fonction  $\psi_0$  régulière sont évidemment représentables au moyen d'une superposition de solutions régulières de la Mécanique ondulatoire classique, mais il n'en est pas de même des fonctions guidées déduites des fonctions singulières de  $R_0$  et la classe des fonctions d'ondes guidées sera beaucoup plus large que la classe des fonctions d'ondes usuelles.

Je vais préciser ces définitions dans le cas de l'équation de Klein-Gordon en l'absence de champ extérieur, soit

$$(1) \quad \left[ \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \mu_0^2 \right] \psi(x, y, z, t) = 0, \quad \mu_0 = \frac{m_0 c}{h}.$$

Cette équation est invariante par les transformations du groupe de Lorentz soit pour une transformation  $(z, t)$ ,

$$(2) \quad ct = ct' \operatorname{ch} \gamma - z' \operatorname{sh} \gamma; \quad z = z' \operatorname{ch} \gamma - ct' \operatorname{sh} \gamma; \quad x = x'; \quad y = y'.$$

Dans le repère fondamental  $R_0$ , l'équation (1) admet des solutions de la forme

$$\psi(x, y, z, t) = \varphi_1(t) \varphi_2(x, y, z),$$

$\varphi_1(t)$  et  $\varphi_2(x, y, z)$  satisfaisant aux équations

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial t^2} + \lambda_1 \varphi_1(t) = 0; \quad \Delta \varphi_2(x, y, z) + \lambda_2 \varphi_2(x, y, z) = 0,$$

$\lambda_1$  et  $\lambda_2$  étant deux constantes telles que  $\lambda_1 - \lambda_2 = \mu_0^2$ .

La détermination complète de  $\varphi_2(x, y, z)$  dépendra de la structure que nous attribuons *a priori* au corpuscule. Si, par exemple, celui-ci admet une structure polaire autour d'un point  $x_0, y_0, z_0$ , celui-ci pourra être choisi comme origine, et en posant

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi, & y &= r \sin \theta \sin \varphi, \\ z &= r \cos \theta, & \varphi_2(x, y, z) &= \sum C_{lm} \varphi_2(r) Y_l^m(\theta, \varphi), \end{aligned}$$

nous obtiendrons pour  $\varphi_2(r)$  l'équation différentielle

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \lambda_2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \varphi_2(r) = 0.$$

Nous en déduisons suivant les valeurs des constantes  $\lambda_1, \lambda_2$  cinq types de solutions.

I. Si  $\lambda_1 = \mu_1^2 > 0, \lambda_2 = \mu_2^2 = \mu_1^2 - \mu_0^2$  :

$$\varphi_1 = A e^{i\mu_1 ct} + A' e^{-i\mu_1 ct} = C \sin[\mu_1 ct + \alpha],$$

$$\varphi_2 = \sum_{l,m} \frac{C_{lm}}{\sqrt{r}} Z_{l+\frac{1}{2}}(\mu_2 r) Y_l^m(\theta, \varphi) = \sum_{l,m} \left[ \frac{C_{lm}^{(1)}}{\sqrt{r}} J_{l+\frac{1}{2}}(\mu_2 r) + \frac{C_{lm}^{(2)}}{\sqrt{r}} N_{l+\frac{1}{2}}(\mu_2 r) \right] Y_l^m(\theta, \varphi).$$

II. Si  $\lambda_1 = \mu_0^2, \lambda_2 = 0$  :

$$\varphi_1 = A e^{i\mu_0 ct} + A' e^{-i\mu_0 ct}, \quad \varphi_2 = \sum_{l,m} \frac{C_{lm}}{r^{l+1}} Y_l^m + C_0.$$

III. Si  $\lambda_1 = \mu_1^2 > 0, \lambda_2 = -\mu_2^2 < 0, \mu_2^2 = \mu_0^2 - \mu_1^2$  :

$$\varphi_1 = A e^{i\mu_1 ct} + A' e^{-i\mu_1 ct}, \quad \varphi_2 = \sum_{l,m} \frac{C_{lm}}{\sqrt{r}} K_{l+\frac{1}{2}}(\mu_2 r) Y_l^m(\theta, \varphi).$$

IV. Si  $\lambda_1 = 0, \lambda_2 = -\mu_0^2$  :

$$\varphi_1 = C_1, \quad \varphi_2 = \sum_{l,m} \frac{C_{lm}}{\sqrt{r}} K_{l+\frac{1}{2}}(\mu_0 r) Y_l^m(\theta, \varphi).$$

V. Si  $\lambda_1 = -\mu_1^2 < 0, \lambda_2 = -\mu_2^2, \mu_2^2 = \mu_1^2 + \mu_0^2$  :

$$\varphi_1 = A e^{-\mu_1 ct}, \quad \varphi_2 = \sum_{l,m} \frac{C_{lm}}{\sqrt{r}} K_{l+\frac{1}{2}}(\mu_2 r) Y_l^m(\theta, \varphi).$$

$A, A', C, C_0, C_1, C_{lm}$  sont des constantes caractéristiques de la structure

corpusculaire considérée.  $Z_{l+(1/2)}$ ,  $J_{l+(1/2)}$ ,  $N_{l+(1/2)}$ ,  $K_{l+(1/2)}$  sont des fonctions de Bessel d'ordre  $l+(1/2)$ .  $Y_l^m(\theta, \varphi) = P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$ .

A partir de ces fonctions d'ondes nous obtiendrons l'ensemble des fonctions d'ondes guidées en exprimant  $x, y, z, ct$  en fonction de  $x', y', z', ct'$  par la transformation (2).

Nous remplacerons  $\mu_1 ct$  par  $\mu_1(\text{ch } \gamma ct' - \text{sh } \gamma x') = (1/\hbar)[Wt' - px']$  en définissant  $W$  et  $p$  par  $W = \hbar \mu_1 c \text{ch } \gamma$ ,  $p = \hbar \mu_1 \text{sh } \gamma$  ce qui nous donnera pour  $\varphi_1(t', x')$  une fonction de phase de la forme  $e^{\pm i(\hbar)[Wt' - px']}$  ou  $e^{-i(\hbar)[Wt' - px]}$ . Nous remplacerons  $z$  par

$$\text{ch } \gamma z' - \text{sh } \gamma ct' = \frac{W}{\hbar \mu_1 c} \left[ z' - \frac{pc}{W} t' \right]$$

et  $r$  par

$$\left[ \left[ \frac{W}{\hbar \mu_1 c} \left( z' - \frac{pc}{W} t' \right) \right]^2 + x'^2 + y'^2 \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Dans les fonctions sphériques  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ ,  $\varphi = \text{arctg}(y/x)$  deviendra  $\text{arctg}(y'/x')$  et  $\cos \theta = z/r$  sera remplacé par

$$\frac{\left[ z' - \frac{pc}{W} t' \right]}{\left[ \left( \frac{\hbar \mu_1 c}{W} \right)^2 (x'^2 + y'^2) + \left( z' - \frac{pc}{W} t' \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}.$$

Ces expressions mettent en évidence le guidage des solutions considérées suivant le champ des mouvements rectilignes et uniformes de vitesses  $pc/W$ .

Parmi les solutions guidées que nous déduisons des cinq types de solutions ci-dessus du repère  $R_0$ , la Mécanique ondulatoire usuelle ne considère que les ondes planes déduites de la partie régulière des ondes du type II et les ondes régulières du type I dans le repère  $R_0$  seulement. Nous voyons ici apparaître toute une série de fonctions d'ondes guidées possibles possédant des singularités polaires localisées en mouvement rectiligne et uniforme. Le type V, en particulier, correspond à un type de particules instables de vie moyenne  $1/\mu_1$ .

La définition des fonctions d'ondes guidées introduite ici se transpose sans difficulté dans le cas où l'équation d'ondes linéaire est remplacée par une équation non linéaire du type de celles que nous avons étudiées précédemment <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 998, 1368 et 1973; 239, 1954, p. 344 et 792; 240, 1955, p. 2491.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1890 et 2580.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur certains guides d'ondes à structure discontinue.*

Note (\*) de M. MARC JOUGUET, présentée par M. Louis de Broglie.

On considère un guide d'ondes électromagnétiques à l'intérieur duquel sont disposés régulièrement des lames diélectriques à faces parallèles et perpendiculaires à l'axe du guide. Soit (G) ce guide. L'étude de la propagation des ondes à son intérieur conduit aux résultats suivants :

A. Supposons que le diélectrique d'indice  $n$  qui constitue les lames soit parfait. Soient  $\alpha_1 + j\beta_1$  et  $\alpha_2 + j\beta_2$  les constantes de propagation respectivement dans le guide supposé entièrement vide et dans le guide supposé entièrement rempli de diélectrique, et désignons par  $\alpha$  la constante d'affaiblissement de (G) dans les bandes passantes. Soient  $l_1$  l'intervalle entre deux lames et  $l_2$  l'épaisseur de chaque lame. Posons  $\theta_1 = \beta_1 l_1$ ,  $\theta_2 = \beta_2 l_2$ .

Si le guide est à section circulaire, on a, pour les ondes  $TE_0$ , dans le cas où  $\theta_2 = \theta_1 = \theta$ ,

$$\alpha = \alpha_1 \frac{(1 + \gamma^2) \cos \theta - (1 - \gamma^2) \frac{\sin \theta}{\theta}}{\sqrt{4\gamma - (\gamma + 1)^2 \sin^2 \theta}},$$

avec

$$\gamma = \sqrt{\frac{1 - x^2}{n^2 - x^2}}, \quad x = \frac{f_{1c}}{f},$$

$f$  étant la fréquence et  $f_{1c}$  la fréquence de coupure du guide supposé vide;  $\alpha$  est en général inférieur à  $\alpha_1$ . En particulier, si  $\theta$  est petit,  $\alpha = \alpha_1 \sqrt{\gamma}$  et  $\alpha$  peut être beaucoup plus petit que  $\alpha_1$ , surtout si  $x$  n'est pas très petit et si  $n$  est un peu grand.

Un tel système peut donc présenter un très grand intérêt pour les télécommunications. L'effet de lames est d'ailleurs un peu analogue à celui des bobines dans un câble pupinisé.

Pour les autres types d'ondes,  $\alpha$  n'est inférieur à  $\alpha_1$  que pour des fréquences voisines de  $f_{1c}$  et comme  $\alpha_1$  est alors très grand, le système est sans intérêt.

B. En fait, les pertes diélectriques ne sont pas négligeables. On peut établir qu'elles ne le seraient qu'avec des diélectriques ayant un angle de pertes inférieur à  $10^{-7}$ . C'est dire que l'intérêt *pratique* du dispositif est subordonné à la possibilité de fabriquer des diélectriques ayant un angle de pertes 100 fois plus faible que celui des meilleurs diélectriques actuellement connus.

C. En revanche, ce dispositif se prête dès maintenant à une autre application. Un tronçon limité de guide (G) peut en effet servir de *filtre de mode secondaire*, et cela d'ailleurs quels que soient le type d'ondes et la forme du guide. Par exemple, dans une transmission par ondes  $TE_{0,1}$ , un tronçon de guide (G) à section circulaire, convenablement choisi et intercalé dans le

guide ordinaire, permet d'éliminer les ondes  $TE_{0,2}$  qui peuvent se former aux dépens de  $TE_{0,1}$ .

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Étalonnement des radiogoniomètres d'atmosphériques (à secteur étroit)*. Note (\*) de M. **FERNAND CARBENAY**, présentée par M. Pierre Lejay.

La présente Note a pour objet d'étendre aux radiogoniomètres d'atmosphériques (à secteur étroit) la méthode d'étalonnement des récepteurs-enregistreurs de niveau moyen d'atmosphériques définissant le seuil de fonctionnement par un flux d'impulsion rapporté à la hauteur effective de l'aérien.

Nous avons montré <sup>(1)</sup> que les enregistrements du niveau moyen des atmosphériques (cadence et champ moyen), effectués sur ondes kilométriques et myriamétriques, font apparaître que les atmosphériques se comportent comme des impulsions brèves. Il en résulte une méthode d'étalonnement des récepteurs-enregistreurs de cadence et de champ moyen basée sur la considération d'un flux d'impulsion rapporté à la hauteur effective de l'aérien omnidirectionnel. Cette méthode, exposée dans des Notes antérieures <sup>(2)</sup>, est ou sera appliquée dans les Stations françaises d'étude des atmosphériques de l'Année géophysique internationale.

La présente Note a pour objet d'étendre aux radiogoniomètres d'atmosphériques (à secteur étroit) de Bagneux, Trappes, Brest, Rabat, Bangui, Kerguelen (et ultérieurement Bordeaux et Dakar), qui fonctionnent ou fonctionneront pendant l'Année géophysique internationale, la méthode précitée définissant le seuil de fonctionnement de l'appareil par un flux d'impulsion brève rapporté à la hauteur effective de l'aérien de lever de doute.

Le radiogoniomètre d'atmosphériques (à secteur étroit) <sup>(3)</sup> comporte un cadre « inscripteur », un cadre « paralyseur » et un cadre d'étalonnement.

Le cadre inscripteur de  $N_i$  spires de surface  $S_i$  est couplé à l'antenne de lever de doute par une résistance  $R$  intercalée à la base de cette antenne de hauteur effective  $h_A$  (pour la fréquence  $f$  de fonctionnement) et de capacité  $\gamma$  par rapport à la terre.

On mesure le flux d'impulsion  $\Phi_i = M_i I_i$  provoqué par l'établissement ou la suppression (avec une constante de temps  $\tau_0 = l/r$  petite devant la période  $T = 1/f$ ) d'un courant  $i$  circulant dans le cadre d'étalonnement (*fig. 1*);  $I_i$  étant l'intensité du courant  $i$  réglé au seuil de fonctionnement de l'inscripteur et  $M_i$  l'induction mutuelle entre le cadre inscripteur et le cadre d'étalonnement.

Le seuil de fonctionnement normal du radiogoniomètre est défini par le rapport  $\Psi_i$  du flux d'impulsion  $\Phi_i$  à la hauteur effective  $h_A$  de l'antenne,

$$\Psi_i = \frac{\Phi_i}{h_A}.$$

Le lever de doute correct implique la relation (\*)

$$R\gamma h_A c = N_i S_i \quad \text{ou} \quad \tau_A h_A c = N_i S_i.$$

$c$  est la vitesse de propagation et  $\tau_A$  la constante de temps  $R\gamma$ .

Il en résulte que

$$\Psi_i = c \frac{\tau_A}{N_i S_i} \Phi_i.$$

Le « paralyseur » peut être transformé, par une commutation, en « inscrip-

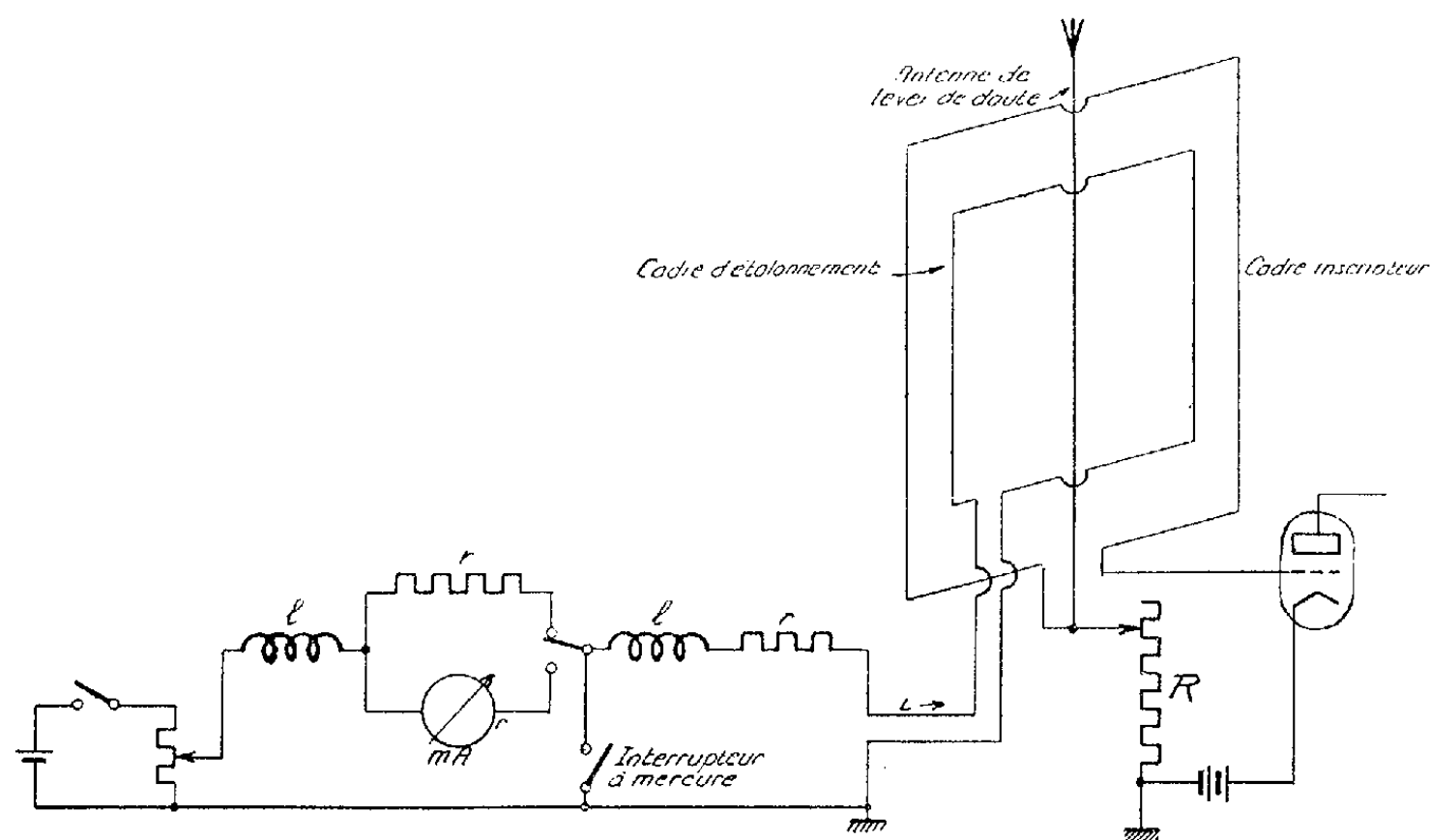


Fig. 1. — Schéma de mesure du flux  $\Phi_i$ .

La constante de temps d'établissement du courant  $i$  dans le cadre d'étalonnage est égale à la constante de temps de suppression de ce courant ( $\tau_0 = l/r$ ).

teur » pour mesurer le flux d'impulsion  $\Phi_p = M_p I_p$  correspondant au seuil de fonctionnement en vue de la détermination du rapport

$$K = \frac{\Phi_i}{\Phi_p}$$

égal au rapport de la sensibilité du « paralyseur » à la sensibilité de l'« inscripteur ».

$\Psi_i$  et  $K$  caractérisent le fonctionnement du radiogoniomètre.

*Application au radiogoniomètre, destiné à Bangui, en essai à Bagneux :*

$$\begin{aligned} f &= 27 \text{ kc/s} \quad (\lambda = 11 \text{ km}); & \tau_0 &= \frac{l}{r} = 1 \mu\text{s}; \\ M_i &= 320 \mu\text{H}; & I_i &= 1 \text{ mA}; & \Phi_i &= 32 \text{ Mx}; \\ M_p &= 250 \mu\text{H}; & I_p &= 0,15 \text{ mA}; & \Phi_p &= 3,75 \text{ Mx}; \\ N_i &= 112 \text{ spires}; & S_i &= 1,2 \text{ m}^2; \\ R &= 450 \Omega; & \gamma &= 0,37 \cdot 10^{-9} \text{ F}; & \tau_A &= 0,166 \mu\text{s}; \\ \Psi_i &= 12 \text{ Mx/m}; & K &= 8,5. \end{aligned}$$

(<sup>4</sup>) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Note préliminaire* n° 170 du *Laboratoire National de Radioélectricité*, 1953; *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 949, et 243, 1956, p. 1904.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1710 et 230, 1950, p. 1648.

(<sup>3</sup>) R. BUREAU, *Mémorial de l'Office National Météorologique de France*, n° 23, 1936; F. CARBENAY, *Note préliminaire* n° 101 du *Laboratoire National de Radioélectricité*, 1947.

(<sup>4</sup>) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 63.

OPTIQUE. — *La diffusion Rayleigh dans les verres d'optique.*

Note (\*) de M. **LUCIEN PROD'HOMME**, présentée par M. Armand de Gramont.

L'intensité lumineuse diffusée par les verres est une fonction de l'indice de réfraction quand les fontes possèdent la composition qui réalise le meilleur affinage.

La diffusion moléculaire de la lumière dans le verre ne peut pas s'expliquer uniquement par des fluctuations de densités dues à l'agitation thermique. En effet les intensités observées sont en moyenne 50 fois supérieures à ce que prévoit la formule d'Einstein-Smoluchovski (<sup>1</sup>) selon une théorie thermodynamique. Cette diffusion exagérée serait provoquée par l'existence d'agréats moléculaires anisotropes (effet Krishnan). Certains auteurs (Hans Muller) ont attribué cette anisotropie à des tensions réparties au hasard lors de la prise en masse du verre (<sup>2</sup>). D'autres comme Raman ont pensé à des hétérogénéités structurales accidentelles (<sup>3</sup>).

Les mesures d'intensités de lumière diffusée que nous avons effectuées sur une douzaine de verres optiques de compositions très différentes ont montré que cette intensité paraissait dépendre en première approximation de l'indice de réfraction et en deuxième approximation, pour des fontes qui présentent le même indice de réfraction, de certains pourcentages dans la composition.

Nos mesures ont été faites sur un diffusiomètre visuel spécialement conçu pour l'examen des verres (<sup>4</sup>). Il permet par une méthode comparative d'évaluer le rapport de diffusion (constante de Rayleigh) en prenant pour étalon la diffusion du benzène à 20° (<sup>5</sup>). Avec la radiation 5 461 Å qui fut uniquement utilisée dans ces essais, nous avons adopté pour cette diffusion le nombre

$$R = \frac{J_{90^\circ}}{J} = 10^{-5}.$$

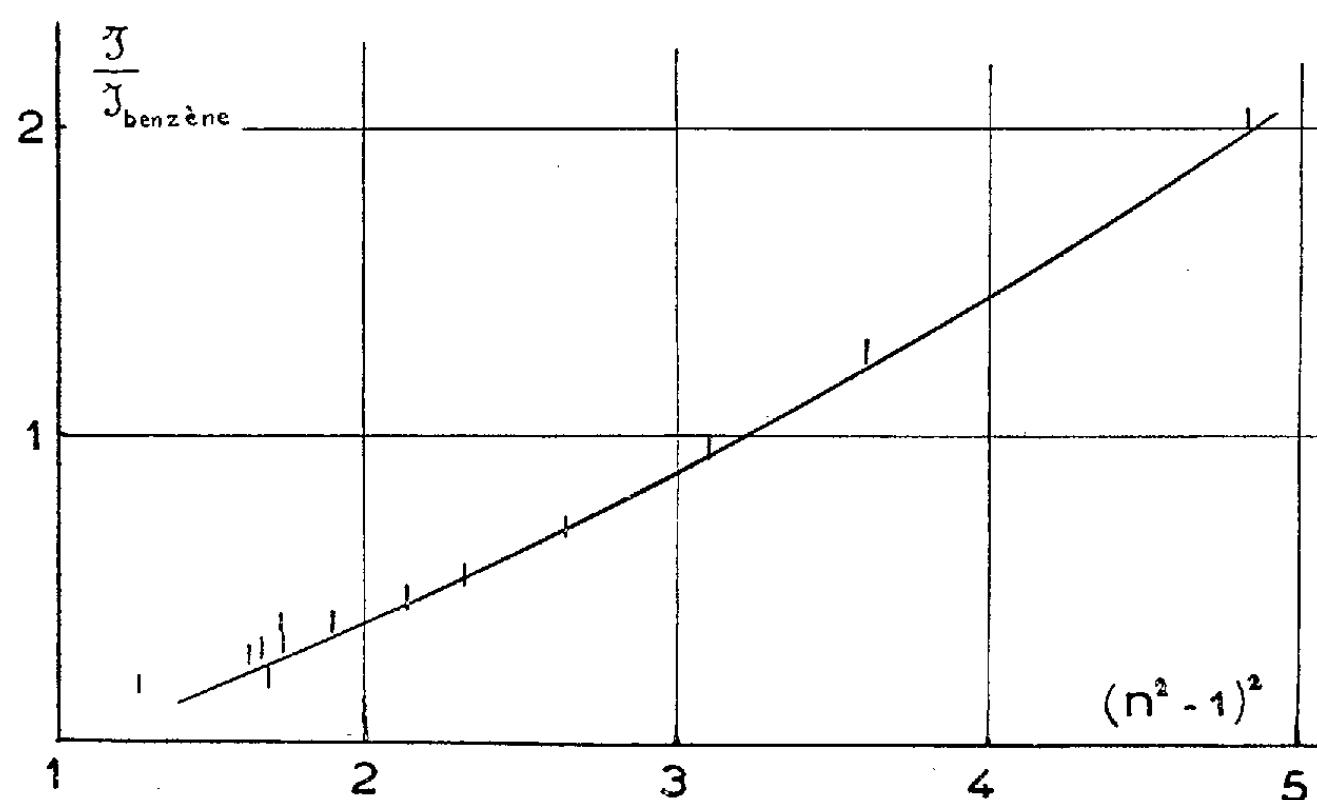
La précision des résultats varie de 2 à 10 % selon l'intensité diffusée, mais pour un même échantillon, elle dépend aussi de la qualité optique du verre (affinage). En effet sur des échantillons de verre optique de plusieurs centimètres de longueur nous avons parfois constaté, en explorant diverses régions de la masse vitreuse, des variations de l'intensité

diffusée de près de 10 %. Ces zones sont généralement peu étendues et nous avons toujours cherché à déterminer la diffusion dans les régions où le phénomène présentait le minimum d'intensité, car nous avons pensé qu'il fallait attribuer les diffusions plus fortes à de gros défauts sans rapport direct avec la structure moléculaire.

Dans ces conditions, le minimum de lumière diffusée par les verres optiques dépend assez régulièrement de leur indice de réfraction. Le tableau suivant donne les valeurs du rapport  $\mathcal{J}/\mathcal{J}_{\text{benzène}}$  d'une douzaine de verres :

	$n_e$	$\frac{\mathcal{J}}{\mathcal{J}_{\text{benzène}}}$
Silice vitreuse.....	1,460	$0,17 \pm 0,02$
Verre au phosphate.....	1,507	$0,26 \pm 0,01$
Borosilicate 1.....	1,515	$0,28 \pm 0,01$
» 2.....	1,523	$0,21 \pm 0,01$
Crown ordinaire 1.....	1,525	$0,32 \pm 0,02$
» 2.....	1,527	$0,39 \pm 0,02$
Baryum crown léger.....	1,542	$0,36 \pm 0,03$
Flint léger.....	1,571	$0,47 \pm 0,02$
Baryum crown dense.....	1,593	$0,55 \pm 0,04$
Flint ordinaire.....	1,627	$0,70 \pm 0,03$
» dense.....	1,672	$0,95 \pm 0,03$
» très dense.....	1,701	$1,26 \pm 0,03$
» extra dense.....	1,795	$2,01 \pm 0,05$

On constate que les rapports de diffusion s'échelonnent de  $0,17 \cdot 10^{-5}$  pour la silice vitreuse à  $2 \cdot 10^{-5}$  pour un flint extra-dense et qu'ils se placent au voisinage d'une courbe simple dans un graphique où l'on porte en



ordonnées le rapport  $\mathcal{J}/\mathcal{J}_{\text{benzène}}$  et en abscisses la fonction  $(n^2 - 1)^2$  de l'indice de réfraction qui intervient dans la formule d'Einstein-Smolu-



chovski (<sup>1</sup>). Il semble donc que la proportionnalité à la fonction de l'indice  $(n^2 - 1)^2$  soit conservée (voir *figure*).

Cependant on remarque aussi sur le graphique que certains des verres dont l'indice est voisin de 1,52 (borosilicate crowns et crowns ordinaires) peuvent se placer au-dessus de la courbe; ils diffèrent entre eux par leur composition et en particulier par le pourcentage d'oxydes modificateurs de réseau.

Lévine (<sup>5</sup>) qui a étudié l'influence des éléments modificateurs sur la diffusion Rayleigh de flints d'un même type, a montré aussi que l'intensité de lumière diffusée pouvait passer du simple au double quand la proportion de l'élément  $R_2O$  diminuait de 50 %.

On pourrait en déduire que la diffusion est due à de véritables hétérogénéités chimiques et que celles-ci ont une moindre importance quand la proportion du « fondant » est optimum, ce qui correspondrait d'ailleurs à la composition des verres optiques — c'est-à-dire des verres dont l'affinage a été soigneusement poursuivi. C'est seulement dans ce cas particulier qu'on observerait une relation simple entre l'indice de réfraction et la diffusion Rayleigh.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) A. ROUSSET, *Conférences Rapport du C. N. R. S.*, 1947.

(<sup>2</sup>) H. MULLER, *Proc. Roy. Soc.*, 166, 1938, p. 425.

(<sup>3</sup>) C. V. RAMAN, *J. Opt. Soc. Amer.*, 13, 1927, p. 185.

(<sup>4</sup>) L. PROD'HOMME, *Revue d'Optique*, 32, 1953, p. 615.

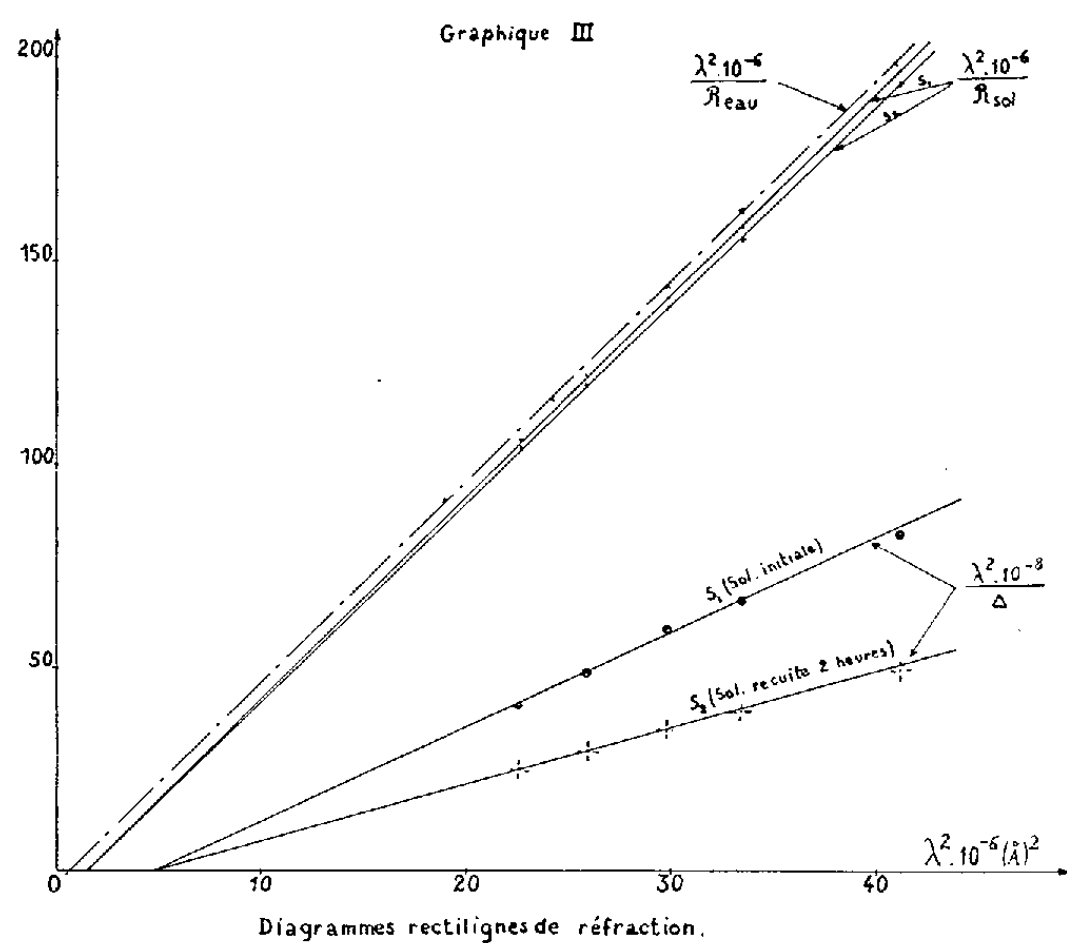
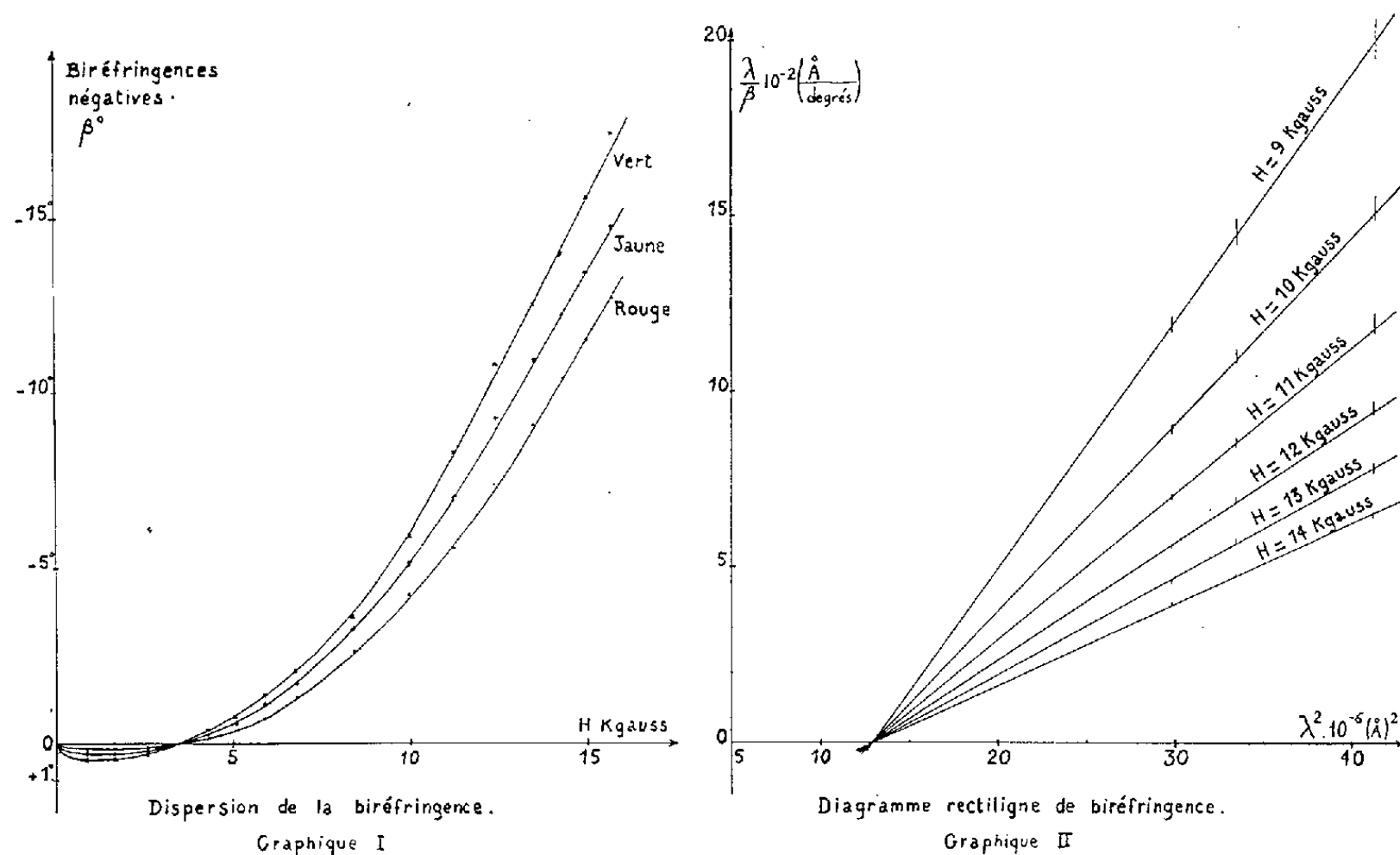
(<sup>5</sup>) D. I. LÉVINE, *Thèse*, Léninegrad, 1951. Extrait publié dans le Symposium *Structure du Verre* à Léninegrad (novembre 1953).

MAGNÉTO-OPTIQUE. — *Dispersion avec la longueur d'onde de la biréfringence magnétique de l'hydroxyde ferrique colloïdal*. Note (\*) de M<sup>lle</sup> MARIE-THÉRÈSE RESPAUT, transmise par M. Gaston Dupouy.

J'ai repris l'étude de la biréfringence magnétique de l'hydroxyde ferrique colloïdal, en vue d'en déterminer si possible la dispersion. J'ai utilisé des solutions de « fer Bravais », produit pharmaceutique étudié longuement par les physiciens Cotton et Mouton en 1907 (<sup>1</sup>).

J'ai utilisé un polarimètre Jobin-Yvon, à monochromateur Bruhat et analyseur Lippich, muni d'un quart-d'onde pour la mesure des ellipticités. J'employais un petit électroaimant « symétrique » construit au laboratoire, et une lampe à vapeur de zinc-cadmium-mercure, dont j'utilisais les radiations : rouge, 6 438 Å (Cd); jaune, 5 780 Å (Hg) et verte, 5 460 Å (Hg). Les cuves avaient respectivement une épaisseur de 10, 5 et 2 mm (j'employais des angles de pénombre de 15, 10 et 3°).

J'ai pu facilement vérifier la proportionnalité de la biréfringence à l'épaisseur, l'influence exaltante d'un chauffage préalable plus ou moins prolongé, l'inversion de signe pour les champs croissants, la proportionnalité au carré du champ, etc., toutes choses déjà signalées par MM. Cotton et Mouton.



Mais grâce à la brillance de la source employée, j'ai pu aussi (spécialement avec la cuve de 2 mm) mesurer la biréfringence pour trois radiations et relever ainsi la dispersion, qui, à notre connaissance, n'avait jamais été indiquée. Le graphique I résume mes résultats.

J'ai cherché à voir si la formule

$$c = \frac{c\lambda}{\lambda^2 - a}$$

que M. R. Servant a proposé <sup>(2)</sup> pour traduire la dispersion de l'effet Cotton-Mouton avec la longueur d'onde pouvait s'appliquer ici. J'ai porté  $\lambda/\beta$  (où  $\beta$  est l'angle caractérisant la biréfringence) en ordonnées et  $\lambda^2$  en abscisses, et j'ai bien constaté (graphique II) qu'aux erreurs d'expériences près (qui sont indiquées sur le graphique) on obtenait bien des droites. Ces droites convergent à

$$\lambda_1^2 = a = 12,9 \cdot 10^6 (\text{\AA})^2.$$

Or, la théorie de M. Servant laisse prévoir que l'on doit avoir

$$\lambda_1^2 \neq 2,4 \lambda_0^2,$$

$\lambda_0$  étant la bande d'absorption « réduite » de réfractivité intervenant dans la formule

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\alpha \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}.$$

J'ai donc été conduite à mesurer aussi la dispersion de réfraction des solutions de fer Bravais. J'ai employé la méthode du goniomètre et du prisme creux. J'ai trouvé qu'en première approximation la réfraction peut bien être traduite par une formule à un terme : le graphique  $\lambda^2/R$ ,  $\lambda^2$  est une droite (graphique III).

Sur ce graphique, on trouve

$$(\lambda_0^2)_{s,l} = 1,5 \cdot 10^6 (\text{\AA})^2.$$

Mais il faut remarquer qu'il s'agit de la dispersion de réfraction des solutions, dont il faut retrancher la contribution de l'eau. Comme la densité des solutions est toujours très voisine de 1, c'est pratiquement la différence

$$\Delta = \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)_{s,l} - \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)_{e,l}$$

proportionnelle à la réfraction de l'hydroxyde (qui seul contribue à la biréfringence), qu'il faut faire intervenir.

Portant  $\lambda^2/\Delta$  en ordonnées,  $\lambda^2$  en abscisses, on voit qu'on obtient une droite (graphique III) avec un

$$\lambda_0^2 = 4,9 \cdot 10^6 (\text{\AA})^2.$$

On trouve donc ici :

$$\lambda_1^2 = 2,63 \lambda_0^2$$

en accord très satisfaisant avec les prévisions.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) A. COTTON et H. MOUTON, *Ann. Chim. Phys.*, 2, 1907, p. 145; A. COTTON, *Œuvres scientifiques*, C. N. R. S., Paris, 1956, p. 135.

(<sup>2</sup>) *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 153; *Revue d'Optique*, 30, 1951, p. 453.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les potentiels pluriioniques de membranes.*

Note (\*) de M. JEAN CHAUSSIDON, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La différence de potentiel qui s'établit à travers une membrane sélective séparant deux solutions d'un même électrolyte à des concentrations différentes, a été étudiée dans une Note précédente (<sup>1</sup>). Nous envisageons ici les potentiels pluriioniques obtenus lorsque varient à la fois la nature et la concentration des deux solutions.

A la suite de Michaelis (<sup>2</sup>), Grégor et Sollner (<sup>3</sup>) ont calculé la formule de première approximation suivante, valable pour deux ions A et B de même signe et de même valence  $n$ , en partant de l'hypothèse d'une distribution linéaire de chacun des deux ions dans la membrane :

$$(1) \quad E = \pm \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{t_A}{t_B}$$

quand chaque solution ne renferme qu'un électrolyte;

$$(2) \quad E = \pm \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{t'_A + t'_B}{t_A^2 + t_B^2}$$

quand chacune des deux solutions 1 et 2 renferme les deux électrolytes, avec  $t_i = a_i t_i^0$ , où  $a_i$  désigne l'activité en solution et  $t_i^0$  le nombre de transport caractéristique de l'ion  $i$  à travers la membrane considérée. Pour une membrane parfaitement sélective à l'égard des ions d'un même signe,  $\Sigma t_i^0 = 1$ .

Nous avons étudié quatre séries de systèmes :

- a. H/Na, H/K, H/Rb, Na/Li, Na/K, Na/Rb, Na/NH<sub>4</sub>, Li/Rb, K/NH<sub>4</sub>;
- b. Ca/Mg, Ca/Ba, Ca/Sr, Ba/Mg, Ba/Sr;
- c. Ca/H, Ca/K, Ba/H, Ba/K;
- d. K/K + H.

Pour les séries *a* et *b*, les résultats sont en très bon accord avec la formule (1). Si l'on fait varier la concentration d'un seul ion, on a une droite dont la pente est voisine de la valeur calculée, 0,058 pour les monovalents, 0,029 pour les divalents, dans des limites de concentration de 0,02 à 0,0004 M. Si l'on fait varier la nature de l'un des deux ions, on obtient une série de droites parallèles. Nous avons constaté que les nombres de transport  $t_i^0$  dans la membrane se classent dans le même ordre qu'en solution aqueuse.

Dans la série *c* nous avons observé les particularités suivantes : Si [Ba] ou

[Ca] restent constants et si [K] ou [H] varient, les graphiques  $E = f(\text{Log } a)$  sont deux droites d'une pente mesurée de 0,057 pour Ba et 0,058 pour Ca. Par contre, si [K] ou [H] restent constants (concentration = 0,01 M) et si [Ba] ou [Ca] varient, les graphiques  $E = f(\text{Log } a)$  sont des courbes concaves de même allure.

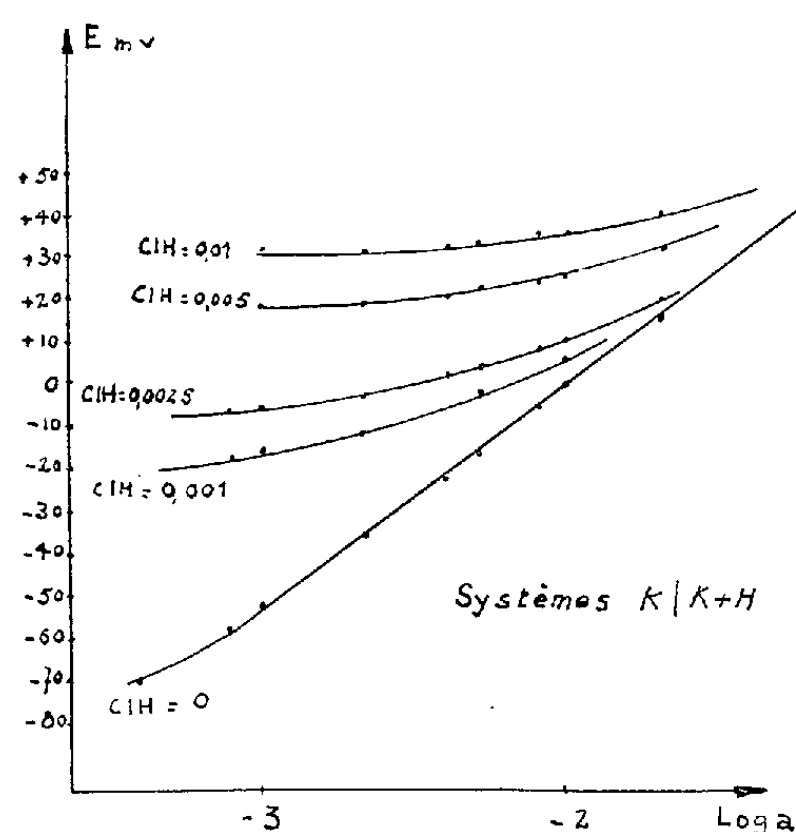


Fig. 1.

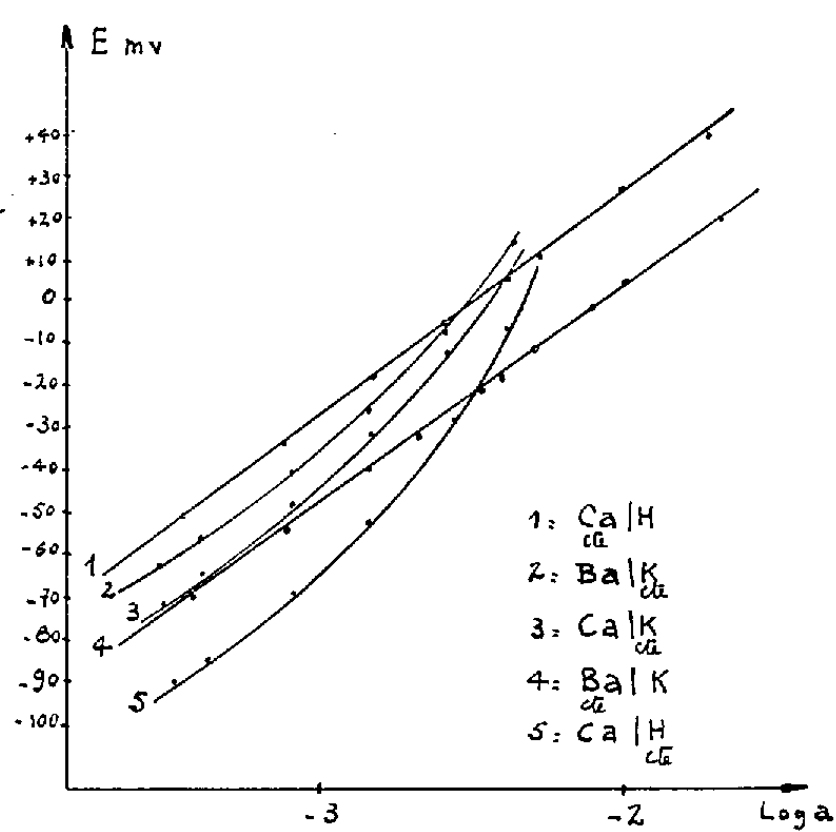


Fig. 2.

Dans la série *d*, le compartiment K a été maintenu à une concentration constante égale à 0,01 M. En fonction de [K] du compartiment K + H, avec des concentrations en HCl de 0,0001, 0,0025, 0,005, 0,01 M, nous avons obtenu une famille de courbes qui admettent comme asymptotes pour les fortes valeurs de [K], la droite  $E = f(\text{Log } a_K)$  quand [H] = 0, et pour les faibles valeurs de [K], des directions horizontales, conformément à l'équation (2). Dans le premier cas, [H] devient négligeable devant [K] et l'on tend vers un système homoionique. Dans le second cas, on tend vers un système biionique K/H. Il est intéressant de noter l'excellente concordance entre la valeur de ce potentiel biionique déterminé en tant que limite d'un potentiel pluriionique et en tant que potentiel biionique pur :

*Système K/K + H.*

$$\begin{array}{llll} (K) = 0,01 \text{ M}, & (K) < 0,004 \text{ M}, & (H) = 0,001 \text{ M}, & E \simeq -25 \text{ mv}; \\ (K) = 0,01 \text{ M}, & (K) < 0,004 \text{ M}, & (H) = 0,01 \text{ M}, & E \simeq +33 \text{ mv}. \end{array}$$

*Système biionique K/H.*

$$\begin{array}{lll} (K) = 0,01 \text{ M}, & (H) = 0,001 \text{ M}, & E = -24,8 \text{ mv}; \\ (K) = 0,01 \text{ M}, & (H) = 0,01 \text{ M}, & E = +33,2 \text{ mv}. \end{array}$$

En conséquence, dans une solution de deux ions de même signe, si l'on dispose d'un moyen de mesure de l'activité de l'un d'eux ( $H^+$  par électrode de

verre,  $\text{Cl}^-$  par électrode au  $\text{ClAg}$ ), on pourra déterminer celle de l'autre par la méthode des potentiels de membrane.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2798.

(<sup>2</sup>) *Kolloid. Z.*, 62, 1933, p. 2.

(<sup>3</sup>) *Ac. Press.*, 1954, p. 179.

(Station Centrale d'Agronomie,  
Institut national de la Recherche agronomique, Versailles.)

POLARIMÉTRIE. — *Mesure de la dispersion de la constante de Verdet de quelques alcools primaires saturés.* Note (\*) de M. **JACQUES BRETON**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Lors d'un récent travail (<sup>1</sup>) j'ai décrit un nouveau dispositif de grande sensibilité destiné à la mesure des rotations magnétiques à l'aide de champs alternatifs très faibles.

Il m'a paru intéressant de reprendre la mesure systématique des constantes de Verdet des alcools primaires (cinq premiers termes de la série normale); les données relatives à certains d'entre eux diffèrent en effet notablement d'un auteur à l'autre et demeurent parfois fragmentaires (<sup>2</sup>). Les valeurs obtenues — figurant ci-après — sont certainement exactes à mieux que 3/1000° en valeur relative, et ceci pour toute la région spectrale envisagée.

Les résultats obtenus sont consignés ci-dessous :

$\Lambda$ (*).	$\lambda$ (Å)...	4 200.	4 450.	4 770.	4 870.	5 150.	5 400.	5 630.	6 000.
Méthanol (20°C).....		19,42	17,15	14,86	14,15	12,56	11,30	10,29	9,063
Éthanol (20°C).....		23,35	20,57	17,85	17,00	15,06	13,57	12,34	10,86
<i>n</i> -propanol (20°C).....		24,77	21,80	18,89	17,97	15,94	14,35	13,05	11,46
<i>n</i> -butanol (21°C).....		25,44	22,39	19,41	18,49	16,39	14,76	13,42	11,81
<i>n</i> -pentanol (22°C).....		26,25	23,10	20,02	19,06	16,91	15,23	13,84	12,10

(\*)  $\Lambda$  désignant les constantes de Verdet en  $10^{-3}$  min.cm<sup>-1</sup>.gauss<sup>-1</sup>.

Ces résultats permettent d'établir les courbes de dispersion rotatoire de la figure 1 :

La courbe de dispersion rotatoire magnétique peut, pour tous ces alcools, être traduite par une formule à un terme :

$$\Lambda = \frac{2\pi N e^2}{m^2 c^2} \frac{f_1 \omega^2}{n(\omega_1^2 - \omega^2)^2}.$$

Compte tenu des mesures de dispersion de réfraction effectuées par Duroux (<sup>3</sup>), on peut alors, en portant  $\lambda/\sqrt{n\Lambda}$  en ordonnées et  $\lambda^2$  en abscisses, constater que les points expérimentaux sont bien alignés (*fig. 2*) :

En fait, les  $(\lambda_1^2)$  réduites de rotation magnétique ainsi obtenues ne coïncident pas exactement avec les  $(\lambda_0^2)$  réduites de réfraction, telles que Duroux les avait déterminées de son côté (en portant sur le graphique rectiligne  $\lambda^2/R, \lambda^2$ ).

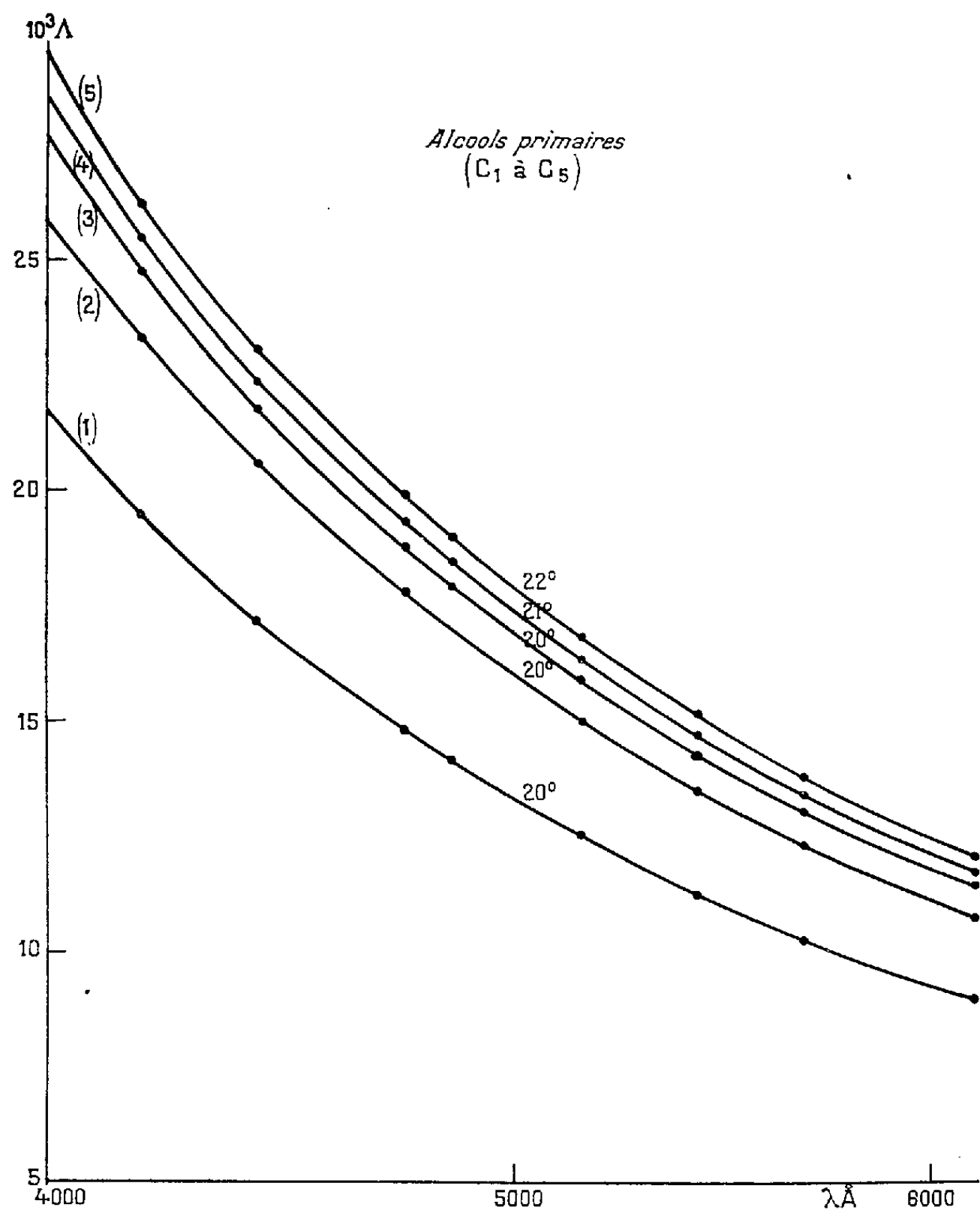


Fig. 1.

De même les forces  $f_1$  intervenant dans la rotation magnétique sont différentes des forces  $f_0$  calculées par Duroux.

Ces divers résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

		Méthanol.	Éthanol.	Propanol.	Butanol.	Pentanol.
Réfraction	$\lambda_0$ .....	850	870	880	870	880
	$f_0$ .....	6,1	10	12	17	24
Rotation magnétique	$\lambda_1$ .....	890	965	1010	1040	1075
	$f_1$ .....	5	6,3	7,1	8,2	8,7

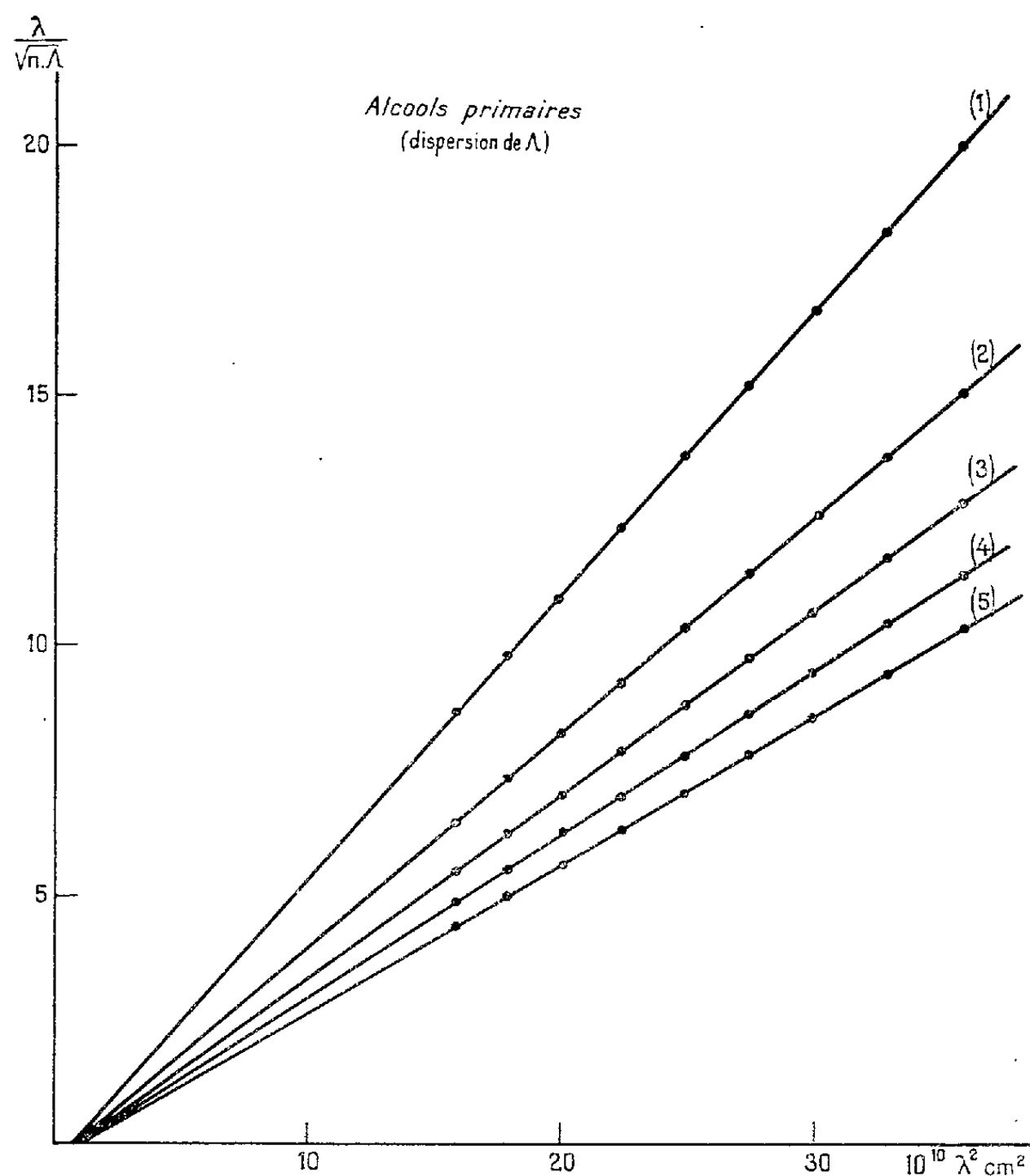


Fig. 2.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) J. BRETON, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 254 et *Com. Soc. Franç. Phys.*, 20 décembre 1956.

(<sup>2</sup>) LOWRY et DICKSON, *J. Chem. Soc. Trans.*, 103, 1913, p. 1062; LOWRY, *J. Chem. Soc. Trans.*, 105, 1914, p. 81; JONES et EVANS, *Phil. Mag.*, 5, 1928, p. 593; STEPHENS et EVANS, *Phil. Mag.*, 10, 1930, p. 759; BEYNON, *Phil. Mag.*, 25, 1938, p. 443; BEYNON et EVANS, *Phil. Mag.*, 25, 1938, p. 448; DE MALLEMANN, *Tables de constantes et données numériques*, Hermann, Paris, 1951.

(<sup>3</sup>) *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 6 S.

MÉTALLURGIE. — *Mécanisme de formation des sous-structures de polygonisation observées sur l'uranium α après traitements thermiques en phase γ*. Note de MM. **ANDRÉ ROBILLARD** et **DANIEL CALAIS**, présentée par M. Francis Perrin.

La sous-structure signalée récemment sur l'uranium α après recuit en γ suivi de trempe, peut être interprétée comme étant le vestige de la polygonisation de la phase β due à la transformation  $\gamma \rightarrow \beta$ . Des traitements analogues sur des alliages uranium-chrome à 1,4 at. % de chrome, où la phase β peut être stabilisée par trempe à la température ordinaire, confirment cette interprétation.



Nous avons montré récemment <sup>(1)</sup> que l'uranium présente après recuit en phase  $\gamma$  suivi d'un refroidissement dont la vitesse dépend de la température de recuit, une sous-structure superposée à la structure actuelle  $\alpha$ . Elle est en effet formée de cellules dont les contours franchissent sans déviation les joints et sous-joints de la structure actuelle  $\alpha$ .

Diverses expériences nous avaient amenés à penser que cette sous-structure représentait les vestiges d'une polygonisation due à la transformation allotropique  $774^\circ \text{C}$ . Cependant, il ne nous avait pas été possible de préciser si cette polygonisation avait lieu dans le sens  $\gamma \rightarrow \beta$  ou  $\beta \rightarrow \gamma$ . Le but de cette Note est de répondre à cette question.

Pour cela nous avons cherché à préciser les facteurs qui modifient la morphologie et la dimension moyenne des cellules de cette sous-structure. Les résultats sont les suivants :

1° Si la traversée du point de transformation  $774^\circ \text{C}$  est à l'origine de la sous-structure, la vitesse de passage à travers ce point de transformation doit jouer un rôle essentiel, si l'on suppose que la polygonisation est provoquée par les tensions internes dues à la transformation allotropique. En fait, nous avons observé que la variation de la vitesse de passage de  $\beta$  en  $\gamma$  ( $50$  à  $500^\circ \text{C/h}$ ) ne provoque pas de modification sensible de la dimension moyenne des cellules de la sous-structure. Par contre, la vitesse de refroidissement de  $\gamma$  en  $\beta$  joue un rôle prépondérant. Un échantillon d'uranium recuit en  $\gamma$  à  $850^\circ \text{C}$  puis trempé à l'eau donne une sous-structure à cellules de petites dimensions (*fig. 1*). Au contraire une traversée lente du point de transformation  $\gamma \rightarrow \beta$  ( $180^\circ \text{C/h}$ ) suivie d'une trempe à l'eau donne une sous-structure de morphologie uniforme sur de grandes surfaces de l'échantillon. Mais surtout on observe une augmentation de la dimension moyenne des cellules (*fig. 2*). Ce dernier fait est également observé au cours de trempes étagées en  $\beta$  depuis la phase  $\gamma$ .

2° Si la polygonisation avait lieu au cours du chauffage de  $\beta$  en  $\gamma$ , la durée ou la température croissantes du recuit en phase  $\gamma$  devrait provoquer une augmentation de la dimension moyenne des cellules par le processus classique de croissance des structures polygonisées. En fait, un recuit de 5 mn ou de 170 h à  $1000^\circ \text{C}$  n'amène aucune variation.

3° L'uranium brut de coulée présente une sous-structure tout à fait analogue. Dans ce cas, seul un passage dans le sens  $\gamma \rightarrow \beta$  peut être mis en cause.

L'ensemble de ces faits suggère donc qu'il s'agit plutôt d'une polygonisation de la phase  $\beta$  après passage du point de transformation dans le sens  $\gamma \rightarrow \beta$ . Dans le but de confirmer cette interprétation, nous avons étendu nos essais à un alliage uranium-chrome à 1,4 at. % de chrome. Cet alliage présente l'intérêt de permettre le maintien de la phase  $\beta$  à la température ambiante par trempe <sup>(2)</sup>. Si l'alliage est recuit au préalable

en  $\gamma$ , on peut donc stabiliser la phase  $\beta$  due au passage  $\gamma$  en  $\beta$  et observer la disposition relative des sous-joints de polygonisation et des contours de grains actuels  $\beta$ .

Après recuit en phase  $\gamma$  et trempe de ces échantillons, on révèle la sous-structure et l'on observe toujours que les sous-joints de polygonisation

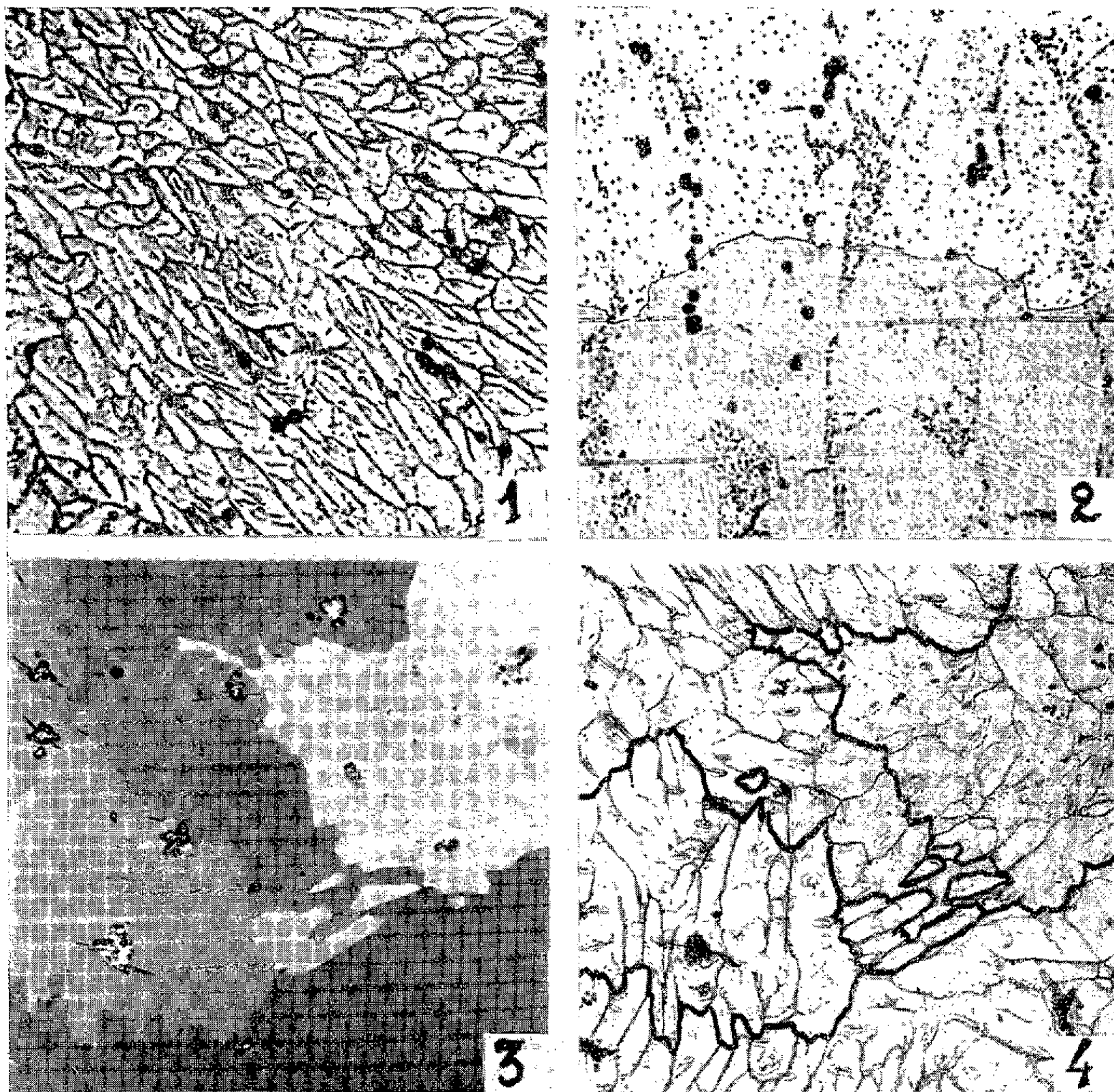


Fig. 1. — Uranium porté 24 h en  $\gamma$  (850° C), puis trempé à l'eau glacée :  
Sous-structure à cellules de petites dimensions ( $\times 250$ ).

Fig. 2. — Uranium porté 24 h. en  $\gamma$  (850° C), refroidissement dans le four (150° C/h) :  
Augmentation de la dimension des cellules de la sous-structure ( $\times 250$ ).

Fig. 3. — Uranium-chrome à 1,4 at.% porté 100 h en  $\gamma$  (850° C) et trempé à l'air :  
Structure  $\beta$  révélée par examen en lumière polarisée ( $\times 150$ ).

Fig. 4. — Même plage que la figure 3 : Les joints de la sous-structure révélés par attaque électrolytique s'arrêtent brutalement aux contours des grains de  $\beta$  ( $\times 150$ ).

Pour faciliter la comparaison des figures 3 et 4,  
les joints de grains de cristaux  $\beta$  ont été renforcés sur la figure 4.

s'arrêtent brutalement à la rencontre avec les joints déchiquetés de la structure  $\beta$  (fig. 3 et 4). Ainsi la sous-structure correspond-elle bien à une polygonisation de la phase  $\beta$ .

En dehors de ces sous-structures de polygonisation, on observe dans le réseaux des sous-joints de brutales discontinuités qui dessinent un réseau polygonal apparaissant sous forme d'un fin liséré blanc. La comparaison de ce réseau de joints blancs et des structures révélées par attaque thermique sous vide suggère qu'il s'agit de traces de contours de grains de la phase  $\gamma$ .

(<sup>1</sup>) P. LACOMBE, A. ROBILLARD et D. CALAIS, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1367.

(<sup>2</sup>) C. W. TUCKER, *Acta Crystallographica*, 1, 1951, p. 425.

(Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines, Paris.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Rupture de la liaison peptidique dans la catalyse enzymatique activée par des ions métalliques*. Note de M<sup>me</sup> ANDRÉE GOUDOT, présentée par M. Louis de Broglie.

En présence de l'ion métallique la molécule de protéine chélate de telle façon que ses groupements polaires se lient à l'ion métallique par des atomes de liaisons présentant sensiblement la même électronégativité. Ainsi  $+N$  de  $+NH_3$  et  $O^-$  de  $COO^-$  qui ont tous les deux une électronégativité voisine de 3,3. Si l'ion métallique divalent se trouve déjà fixé à deux groupements de l'enzyme, il peut former un complexe de coordination 4. Si l'ion métallique peut libérer une orbite  $3d$  pour recevoir une paire d'électrons de  $NH_3$ , il se formera un complexe d'hybridation  $dsp^2$  plan.

Si l'ion métallique a la possibilité de recevoir encore une paire d'électrons dans ses orbitales  $3d$ , il pourra se lier également à :  $N$  de la liaison peptidique. Il y a formation d'un complexe hexavalent où la sixième liaison hybride reste occupée par  $H_2O$ .

Dans le cas des ions métalliques ne donnant que des complexes de coordination 4 (Ex :  $Cu^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ) il se produira des réactions de désamination, transamination ou décarboxylation.

Pour les ions métalliques pouvant également se lier avec :  $N$  de la liaison peptidique ( $Mn^{II}$ ,  $Co^{II}$ ) il peut y avoir hydrolyse de la liaison peptidique à l'aide de la molécule  $H_2O$  située dans le plan des atomes de liaison de l'enzyme, de l'ion métallique et de :  $N$  et suivant la liaison hybride voisine de ce dernier.

*Liaison peptidique*. — En prenant un dipeptide qui ne contient qu'une liaison peptidique, on peut étudier le système des orbitales délocalisées de cette molécule sur cette liaison. Les électrons mobiles résonent selon deux

structures limites, celle purement ionique  $^+N=C$  et celle purement covalente :  $N-C=O$ .

Dans la forme covalente pure on a une paire d'électrons  $\pi$  sur N et deux sur la liaison  $C=O$ , soit un sur C et un sur O. On a donc un système de quatre orbitales délocalisées pour représenter les électrons mobiles de la liaison peptidique. Nous nous proposons de calculer les énergies de ces orbitales, à l'état initial et dans le complexe de transition.

*Choix des paramètres.* — Le groupement amino étant de la forme  $NH$ , nous prenons un paramètre de N pyrrol (<sup>1</sup>).

$\alpha$  étant l'intégrale de Coulomb pour C on a  $\alpha(-N-)=\alpha+2\beta$ ;  $\alpha(=O)=\alpha+2\beta$ .

$\beta$  étant l'intégrale de résonance pour la liaison CC on a  $\beta(CN)=1,2\beta$  et  $\beta(CO)=1,4\beta$ .

La valeur de l'intégrale de résonance pour une liaison est calculée d'après la différence entre une liaison simple et une liaison double selon la relation de Lennard-Jones  $(1/2)(\varepsilon_d - \varepsilon_s)$ . Pour la liaison  $C=C$  de l'éthylène on prend généralement  $\beta=20$  Kc.

**ÉNERGIE DU NIVEAU FONDAMENTAL DE LA LIAISON PEPTIDIQUE.** — L'énergie  $E$  de chacun des électrons mobiles est donnée par  $y=(\alpha-E)/\beta$ . En résolvant l'équation séculaire,  $y$  est racine de  $y^3+4y^2+0,6y-6,8=0$ . Les trois valeurs trouvées pour  $y$  correspondent chacune à un niveau d'énergie. Ce sont :  $-3,0976\beta$ ;  $-2\beta$ ;  $+1,089\beta$ .

Dans l'état fondamental les deux orbitales de plus bas niveaux sont occupées chacune par deux électrons.

L'énergie  $W_0$  du niveau fondamental est la somme des énergies  $E_i$  des électrons.  $E_i=\alpha-\beta y_i$ .

Soit

$$W_0=4\alpha+3,0976\times 2\times\beta+2\times 2\beta=4\alpha+10,1952\beta.$$

*Polarisation de la liaison peptidique.* — A l'approche d'un cation un doublet électronique va être amené sur :N en polarisant la liaison peptidique de telle façon que le système des quatre orbitales délocalisées se scinde en deux parties. Deux sur :N et deux pour la liaison  $C=O$ . Il n'y a plus de terme d'interaction entre le doublet sur :N et les deux électrons mobiles sur  $C=O$ . L'intégrale de résonance  $1,2\beta$  n'intervient plus.

Les niveaux d'énergies sont donnés en fonction de  $\beta$  par les racines des deux équations  $y+2$  et  $y^2+2y-1,6=0$ .

Les niveaux d'énergie sont d'une part  $-2\beta$  et d'autre part  $-2,72046\beta$ ;  $+0,72046\beta$ .

L'énergie de l'état polarisé est alors donnée par

$$W' = 4\alpha + 2 \times 2,72046\beta + 2 \times 2\beta = 4\alpha + 9,44092\beta.$$

Les intégrales de Coulomb sont les mêmes puisque les électrons restent au voisinage des mêmes atomes, seule l'énergie de résonance a varié.

L'énergie de polarisation est, selon Wheland, représentée par la différence entre l'énergie de l'état polarisé et l'énergie du niveau fondamental

$$W' - W_0 = 4\alpha + 9,44092\beta - 4\alpha - 10,1952\beta = -0,75428\beta.$$

Cette énergie de polarisation représente une partie de l'abaissement de l'énergie d'activation pour la rupture de la liaison peptidique. Elle est due au changement d'état des électrons mobiles de la liaison peptidique. La liaison C—N devient alors une liaison simple.

Cette énergie de polarisation correspond à une baisse d'énergie d'activation d'environ 15 Kc.

COMPLEXE DE TRANSITION ENZYME-MÉTAL-SUBSTRAT. — Dans la formation du complexe de transition enzyme-métal-substrat, la paire d'électrons amenée sur : N, est promue sur les orbitales de l'ion métallique. Il ne reste plus dans le système des orbitales délocalisées que deux électrons et l'énergie de chacun des électrons promus a varié puisqu'ils sont maintenant au voisinage de l'ion métallique.

L'énergie  $W''$  de l'état de transition est égale à la somme des énergies des niveaux occupés, augmentée de l'énergie de chacun des électrons promus sur les orbitales de l'ion métallique.

L'état d'énergie  $W'$  que nous venons de calculer représente la structure où une paire d'électrons est maintenue sur : N alors que deux électrons mobiles résonent sur C=O, c'est-à-dire la forme covalente pure de la liaison peptidique.

La différence d'énergie  $W'' - W'$  est donc l'énergie de transition nécessaire à la liaison peptidique pour passer de l'état covalent pur à l'état où elle se trouve dans le complexe de transition enzyme-métal-substrat.

Il est admis que la différence des intégrales de Coulomb correspond à la différence entre les potentiels d'ionisation des atomes en cause. Nous pouvons donc considérer que les énergies des deux électrons au voisinage de l'ion métallique divalent sont en rapport avec les deux premiers potentiels d'ionisation de cet ion.

$$W'' - W' = (I_1 + I_2 + 2I_C - 4I_C) 3 + (2 \times 2,72046 - 2 \times 2 - 2 \times 2,72046)\beta,$$

$$W'' - W' = (I_1 + I_2 - 2I_C) 2\beta - 2 \times 2\beta.$$

Nous allons calculer cette énergie de transition pour certains des ions métalliques généralement utilisés dans la catalyse protéolytique.

*Cas de  $Mn^{II}$*  : Les deux premiers potentiels d'ionisation de Mn sont 7,41 eV

et 15,64 eV, d'où  $I_1 + I_2 = 23,05$  eV. D'autre part l'énergie de première ionisation de C est de 11,21 eV.

$$W'' - W' = (23,05 - 22,42) 23 - 4 \times 20 = -65,51 \text{ kc}$$

Cet abaissement de l'énergie d'activation correspond bien à la rupture de la liaison simple C-N.

L'énergie de transition, pour la liaison peptidique, de l'état fondamental à l'état dans le complexe de transition est de

$$W'' - W_0 = -65,51 - 15 = -80,51 \text{ kc.}$$

Cet abaissement de l'énergie d'activation doit être suffisante pour la rupture de la liaison peptidique, les valeurs des énergies de liaisons étant celles qui correspondent à l'intégrale de résonance  $\beta = 20$  kc.

Cas de  $\text{Mg}^{II}$  :  $I_1 = 7,61$  eV et  $I_2 = 14,96$  eV d'où

$$W'' - W' = +0,15 \times 23 - 80 = -76,55 \text{ kc}$$

et

$$W'' - W_0 = -76,55 - 15 = -91,55 \text{ kc.}$$

Pour ces deux ions métalliques la formation du complexe de transition enzyme-métal-substrat suffit à provoquer la rupture de la liaison peptidique.

(<sup>1</sup>) L. E. ORGEL, I. COTRELL, W. DICK et L. E. SUTTON, *Trans. Farad. Soc.*, 47, p. 115.

#### CHIMIE MINÉRALE. — Préparation de quelques uranyl-sélénites de sodium.

Note (\*) de M<sup>lle</sup> RENÉE CLAUDE, présentée par M. Paul Pascal.

On obtient  $[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)_2]\text{Na}_2$  par réaction de  $\text{Se}_3\text{UO}_2$  ou de  $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2$  sur une solution de  $\text{SeO}_3\text{Na}_2$ . Par voie sèche  $\text{SeO}_2$  et  $\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$  forment  $[\text{U}_2\text{O}_4(\text{SeO}_3)_3]\text{Na}_2$  qui par décomposition thermique à 480° donne  $\text{U}_2\text{O}_5(\text{SeO}_3)_2\text{Na}_2$ .

Le sélénite d'uranyle  $\text{SeO}_3\text{UO}_2$  (<sup>1</sup>) se dissout dans une solution concentrée de sélénite de sodium. L'électrophorèse d'une goutte de cette solution, utilisant comme électrolyte du sélénite de sodium  $m/2$ , nous a montré que l'uranium se dirigeant vers l'anode, est sous forme d'anion complexe uranyl-sélénique stable puisque dissimulé à l'action du ferrocyanure de potassium.

L'existence des uranyl-sélénites alcalins tels que  $\text{SeO}_3\text{UO}_2$ ,  $\text{SeO}_3\text{K}_2$  et  $\text{SeO}_3\text{UO}_2$ ,  $\text{SeO}_3(\text{NH}_4)_2$  a été indiquée en 1879 par Sendtner (<sup>2</sup>).

J'ai essayé de préparer quelques uranyl-sélénites de sodium qui ne semblent pas avoir été signalés.

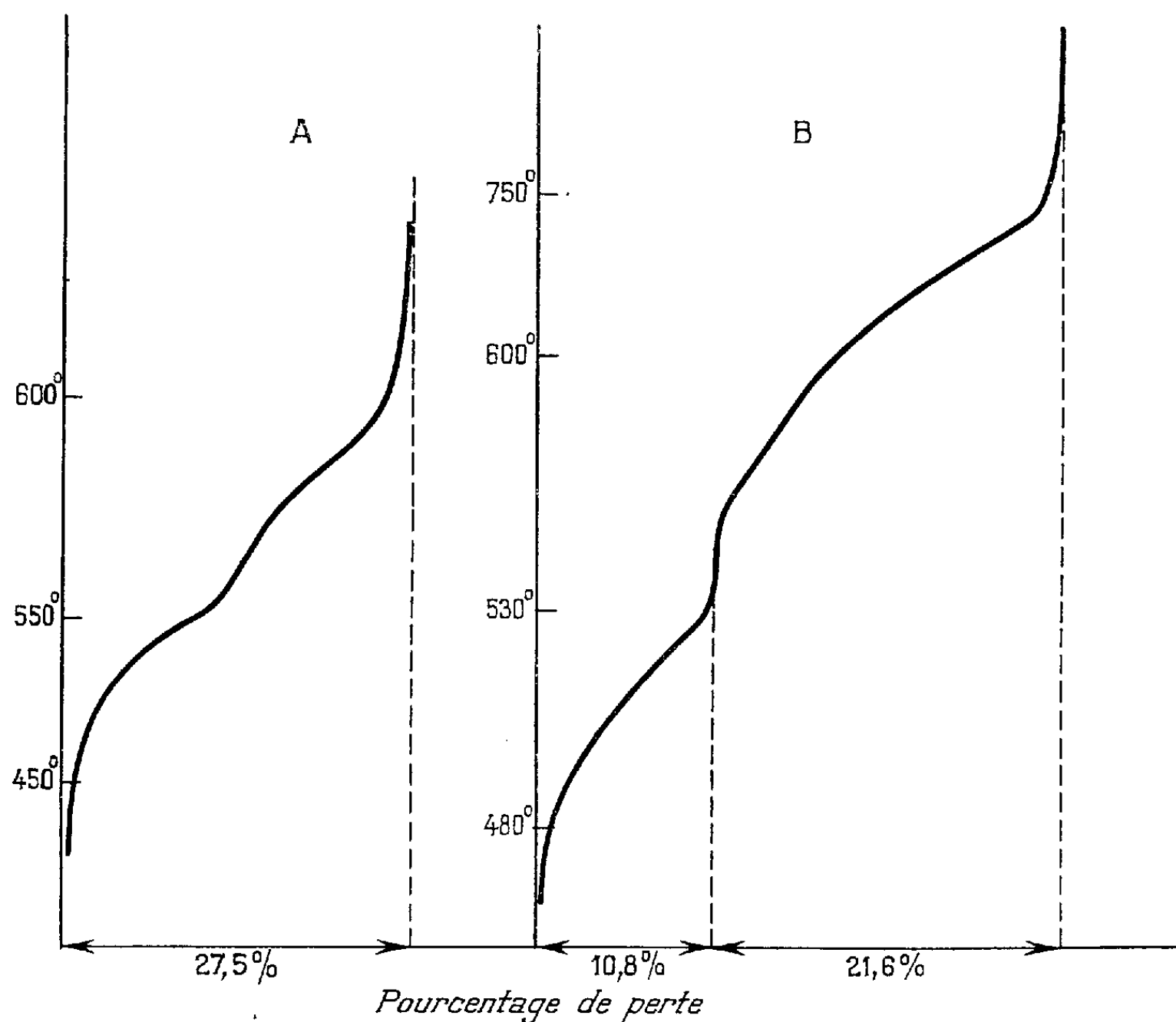
La proportion de  $\text{SeO}_3\text{UO}_2$  qui peut se dissoudre dans une solution de sélénite de sodium dépend de la concentration de ce sel.

Une telle solution est instable et cristallise en peu de temps en donnant un



uranyl-sélénite de sodium A dont l'analyse correspond à la proportion  $\text{SeO}_3\text{Na}_2/\text{SeO}_3\text{UO}_2 = 1$ .

J'obtiens un produit de composition semblable en faisant agir du nitrate d'uranyle sur un grand excès de sélénite de sodium en solution très concentrée.

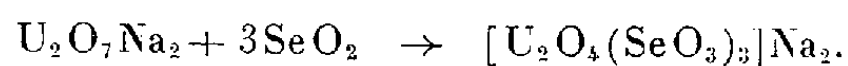


Décomposition thermique des uranyl-sélénites de sodium A et B.

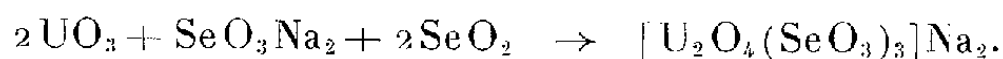
Par analogie avec les formules de nombreux complexes d'uranyle je pense que ce composé doit pouvoir s'écrire  $[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)_2]\text{Na}_2$  dérivant de  $\text{UO}_4\text{Na}_2$  en remplaçant deux oxygènes par deux groupements  $\text{SeO}_3$ .

Différents essais de préparation par voie sèche m'ont permis d'obtenir à l'état pur un autre uranyl-sélénite de sodium en partant de diuranate de sodium chauffé en tube scellé à  $400^\circ$  en présence d'anhydride sélénieux dans la proportion de 1  $\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$  pour 3,5  $\text{SeO}_2$ , l'excès de  $\text{SeO}_2$  est chassé par chauffage à l'air à  $400^\circ$ .

L'analyse de l'uranyl-sélénite B ainsi obtenu donne approximativement  $2\text{SeO}_3\text{UO}_2$ ,  $\text{SeO}_3\text{Na}_2$  que l'on peut écrire comme précédemment sous forme d'un complexe  $[\text{U}_2\text{O}_4(\text{SeO}_3)_3]\text{Na}_2$  dérivant du diuranate par remplacement de trois oxygènes par 3  $\text{SeO}_3$  :



J'observe aussi la formation du corps B en chauffant à 300° en tube scellé un mélange de deux molécules d'oxyde d'uranium  $\text{UO}_3$  pour une molécule de sélénite de sodium, en présence d'anhydride sélénieux en excès qui est ensuite chassé à 400° :



Les pertes de poids observées en utilisant la thermobalance Chevenard permettent d'écrire les réactions de décomposition des uranyl-sélénites de sodium A et B.

Le produit A est stable jusque 450° environ, au-dessus de cette température il se décompose avec volatilisation de  $\text{SeO}_2$  :

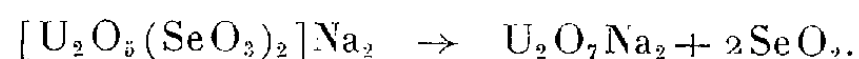


Le produit B présente un palier de décomposition entre 480 et 530° puis un second entre 530 et 750° :

Le premier montre une perte de 10,8 %, ce qui correspond au départ de 1  $\text{SeO}_2$  ; de plus il y a formation d'un composé nouveau C de formule  $[\text{U}_2\text{O}_5(\text{SeO}_3)_2]\text{Na}_2$  :



Le deuxième palier indique une perte double donc une élimination de 2  $\text{SeO}_2$  par destruction du produit C :



Le départ de 3  $\text{SeO}_2$  donne théoriquement une perte de 32,3 % ; ce qui est bien vérifié par l'expérience car j'ai observé une diminution de poids de 32,4 %.

Cette décomposition met en évidence la formation intermédiaire d'un uranyl-sélénite de sodium C que j'ai pu obtenir par chauffage de B à 480° jusqu'à poids constant.

Les trois uranyl-sélénites de sodium que j'ai ainsi préparés ont des diagrammes de rayons X très différents entre eux et caractéristiques des composés.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) M<sup>lle</sup> R. CLAUDE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 643.

(<sup>2</sup>) *Liebig's Ann. der. chim.*, 195, 1879, p. 325.

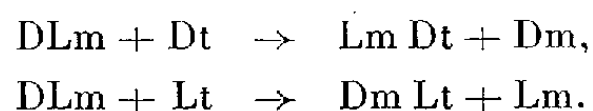
CHIMIE ORGANIQUE. — *Dédoublément de l'acide DL-malique (avec l'acide D- ou L-tartrique) par combinaison équimoléculaire de l'acide L-malique avec l'acide D-tartrique ou de l'acide D-malique avec l'acide L-tartrique*. Note (\*) de M. VLADIMIR Č. ARSENIJEVIĆ, présentée par M. Marcel Delépine.

Description d'une méthode qui permet d'unir un acide optiquement actif à un acide racémique pour en séparer les antipodes optiques.



McKenzie <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup> a déjà cherché à dédoubler le tartrate racémique de potassium par addition équimoléculaire d'acide L- ou D-malique. Comme la quantité d'isomère actif obtenue était très petite, McKenzie ne pensait pas que ce procédé fût un véritable dédoublement, mais, plutôt une « activation » du tartrate racémique par l'acide malique actif. Il a aussi essayé, sans succès d'ailleurs, de dédoubler le tartrate racémique par 15 autres acides optiquement actifs.

Nous avons mis au point une méthode de dédoublement de l'acide malique racémique, en nous basant sur le fait que l'acide L-tartrique (Lt) forme une combinaison équimoléculaire avec l'acide D-malique (Dm) et que l'acide D-tartrique en forme une avec l'acide L-malique (Lm). Nous pensions que les acides D et L-tartriques (0,5 mol) réagiraient ainsi avec l'acide malique racémique (1 mol)



Nous avons constaté que les combinaisons équimoléculaires sont beaucoup moins solubles que les acides Dm ou Lt, et qu'on peut les récupérer assez facilement, optiquement pures. D'après l'équation ci-dessus, on peut obtenir aussi les acides Dm et Lt optiquement purs, mais seulement après de nombreuses cristallisations, parce qu'on sépare difficilement les dernières traces de combinaison équimoléculaire. On peut diminuer le nombre de cristallisations fractionnées, en faisant réagir une molécule Dt ou Lt sur une molécule DLm. Cependant, on obtient beaucoup plus simplement les acides maliques optiquement actifs à partir des combinaisons équimoléculaires en dédoublant l'acide malique racémique par une demi-molécule d'acide tartrique actif et en éliminant l'acide tartrique sous forme de sel acide de potassium. On contrôle la pureté des produits intermédiaires et finaux par le pouvoir rotatoire, en présence de molybdate d'ammonium <sup>(3)</sup>.

MODE OPÉRATOIRE. — *Obtention de la combinaison équimoléculaire d'acide D-tartrique et d'acide L-malique.* — On dissout 17,86 g (0,133 mol) d'acide DLm et 10 g (0,066 mol) d'acide Dt dans 47 g d'isopropanol, à 80°. Dès que la dissolution est totale, on ajoute 70 g de benzène. On laisse à la température du laboratoire et, après quelques heures, on sépare environ 17 g de cristaux de combinaison équimoléculaire contenant environ 15 % d'acide Dm. On concentre le filtrat sous vide, à 50° jusqu'à 50 g. On obtient encore 4-5 g de cristaux Dt Lm contenant à peu près 30 % d'acide Dm.

Pour obtenir la combinaison équimoléculaire, pure, on redissout les cristaux dans l'isopropanol, à 80° et l'on ajoute du benzène, dans les proportions : cristaux/isopropanol/benzène = 1/2/10. On recueille 12,6 g (65 %) de cristaux, F 164°,  $[\alpha]_D^{20} + 519^\circ$  (0,1115 g de combinaison équimoléculaire, 0,2575 g de molybdate d'ammonium et H<sub>2</sub>O, q. s. pour 10 cm<sup>3</sup>). [Nous avons donné

dans notre Note précédente (<sup>4</sup>) quelques propriétés de cette combinaison.] Les eaux-mères et le filtrat sont amenés à sec, sous un vide léger. On obtient encore 15 g de produit contenant 8 g d'acide Dm et 7 g d'acide DmLt. En recristallisant, comme ci-dessus, on recueille 4-5 g (20-25 %) de DmLt à l'état pur, et 2-2,5 g d'acide Dm.

*Obtention de la combinaison moléculaire L-tartrique-D-malique.* — On opère comme ci-dessus, mais on remplace l'acide Dt par l'acide Lt. Le rendement est de 65 %, F 164°,  $[\alpha]_D^{20} - 518^\circ$ .

*Obtention de l'acide L-malique à partir de la combinaison DtLm.* — On dissout 14,2 g (0,05 mol) de combinaison DtLm dans 15 g d'eau et l'on ajoute 5,1 g (0,051 mol) de  $\text{CO}_3\text{KH}$  dissout dans 20 g d'eau. On ajoute ensuite 60 cm<sup>3</sup> de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . On laisse cristalliser pendant 3-4 h. On filtre et on lave les cristaux deux fois, avec un peu de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Les eaux-mères et les eaux de lavages sont concentrées jusqu'à siccité et l'on dessèche sous vide (1 mm), en présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , pendant quelques heures. On obtient ainsi l'acide L-malique qu'on purifie en le redissolvant dans un mélange de 50 g d'éther sec et de 6 g d'alcool absolu, pour éliminer les traces de sels. On obtient ainsi 6,5 g (97 %) d'acide L-malique, F 102° au bloc de Kofler,  $[\alpha]_D^{15,5} + 560^\circ$  (0,1115 g d'acide Lm, 0,2575 g de molybdate d'ammonium,  $\text{H}_2\text{O}$ , q. s. pour 10 cm<sup>3</sup>). Mc Kenzie (<sup>3</sup>), pour l'acide Lm donne  $[\alpha]_D^{15,5} + 568^\circ$ . Pour l'acide Dm provenant de Fluka, nous avons trouvé  $[\alpha]_D^{15,5} - 564^\circ$ .

*Obtention de l'acide D-malique à partir de la combinaison DmLt.* — On l'obtient comme l'acide L-malique. Le rendement est de 97 %. F 102°, au bloc de Kofler,  $[\alpha]_D^{15,5} - 560^\circ$  (0,1115 g d'acide Dm, 0,2575 g de molybdate,  $\text{H}_2\text{O}$ , q. s. pour 10 cm<sup>3</sup>).

*Dédoublement de l'acide DL-malique par 1 mol d'acide D-tartrique.* — On dissout 26,8 g (0,2 mol) d'acide DLm et 30 g (0,2 mol) d'acide Dt dans 130 cm<sup>3</sup> d'isopropanol, puis on ajoute 160 cm<sup>3</sup> de benzène. Après une nuit la combinaison équimoléculaire précipite, mélangée à un peu d'acides Dm et Dt. On filtre et, au filtrat, on ajoute 50 cm<sup>3</sup> de benzène. On recueille un nouveau précipité de combinaison équimoléculaire. Pour l'obtenir en totalité, on évapore le filtrat aux 2/3 de son poids, à 50° sous pression réduite, et l'on remplace le liquide évaporé par une quantité égale de benzène. On répète cette opération 3-4 fois, jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus de précipité.

On sépare l'acide D-malique de la combinaison équimoléculaire et de l'acide Dt, par quelques cristallisations. On dissout les précipités obtenus dans l'isopropanol, puis on ajoute du benzène (1/2/10). On obtient des cristaux  $[\alpha]_D^{20} - 385^\circ$  qui contiennent environ 17 % d'acide Dt. On sépare ce dernier sous forme de sel acide de potassium. Finalement, on obtient 7,5 g d'acide Dm, F 102° au bloc de Kofler,  $[\alpha]_D^{20} - 560^\circ$ . En outre, au cours des cristallisations fractionnées, on recueille 26,1 g de combinaison équimolé-

culaire Lm Dt. L'acide Dt est séparé, comme nous l'avons décrit plus haut, et l'on obtient 9,4 g d'acide Lm (70 %), F 102°,  $[\alpha]_D^{20} + 560^\circ$ .

CONCLUSION. — La méthode donnée rend possible l'obtention des acides maliques L et D d'une manière simple, avec un bon rendement.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *J. Chem. Soc.*, 107, 1915, p. 440.

(<sup>2</sup>) *J. Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 2877.

(<sup>3</sup>) *J. Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 1090.

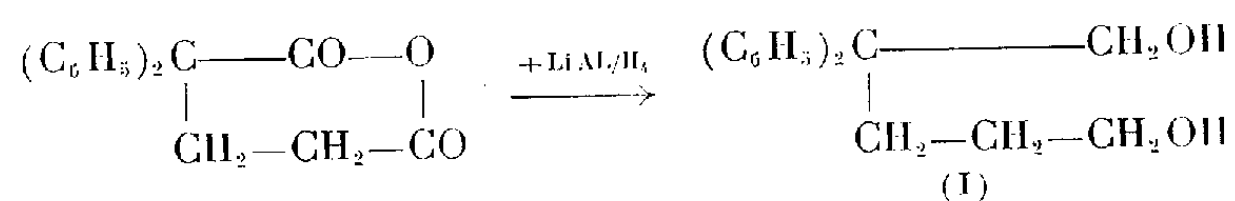
(<sup>4</sup>) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 919.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Belgrade.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les produits de réduction de l'acide  $\alpha,\alpha$ -diphénylglutarique*. Note de M. **FRANÇOIS SALMON-LEGAGNEUR**, M<sup>me</sup> **CÉCILE NEVEU** et M. **MICHEL DERRIEN**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium en solution dioxanique de l'anhydride  $\alpha,\alpha$ -diphénylglutarique permet l'obtention du diphényl-2.2 pentanediol-1.5 sans formation d'un olide intermédiaire. Les deux  $\alpha,\alpha$ -diphénylpentanolides et  $\alpha,\alpha$ -diphénylpentanoliques correspondants sont obtenus en utilisant la réduction par l'alcool et le sodium des esters acides.

Nous avons étendu la méthode de réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium, précédemment publiée (<sup>1</sup>), à l'anhydride  $\alpha,\alpha$ -diphénylglutarique dont nous avons donné, par ailleurs, la méthode d'obtention (<sup>2</sup>).

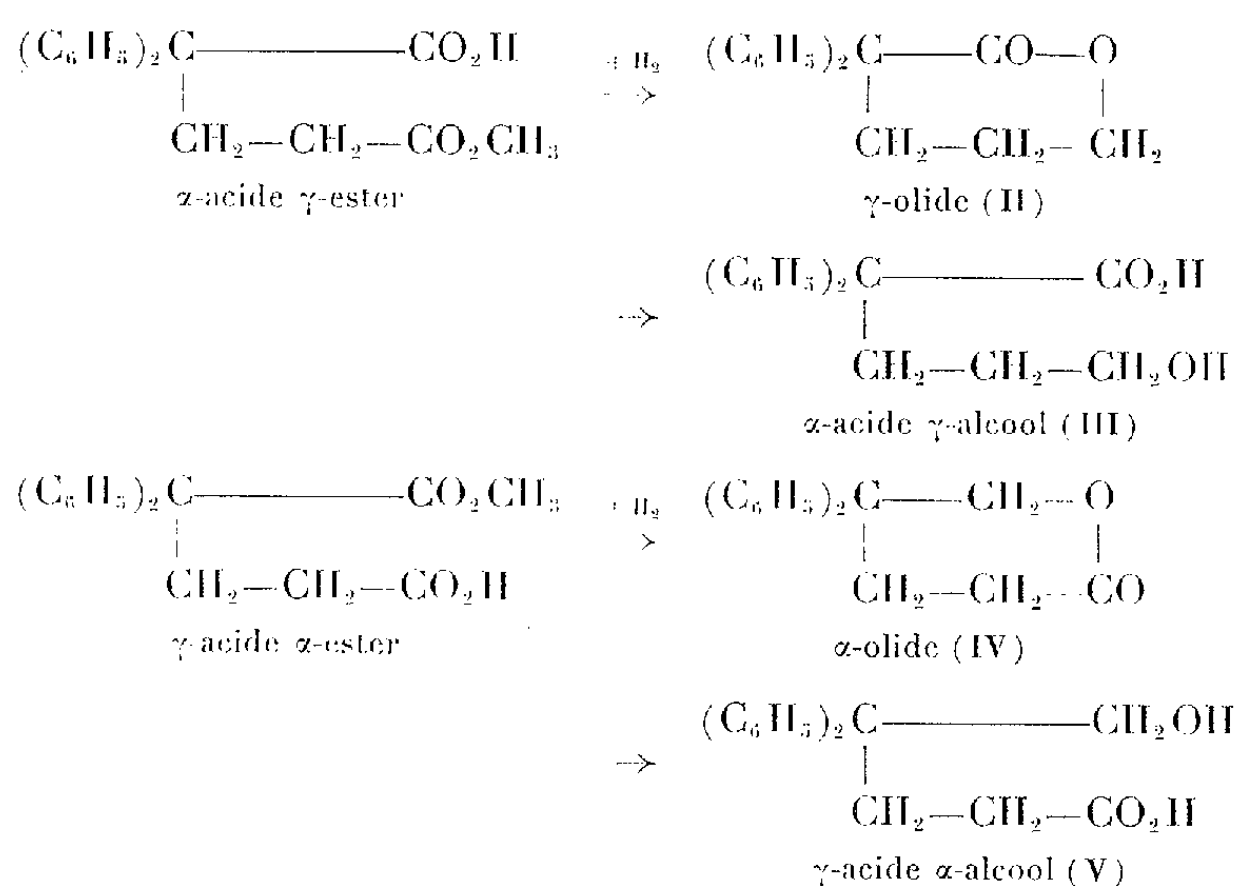


La technique est identique en tous points à celle qui a été indiquée (<sup>1</sup>). 0,04 mol de  $\text{AlLiH}_4$  sont recouverts de dioxane, chauffés et soumis à l'agitation magnétique. Quand le dioxane est parvenu à l'ébullition, le chauffage est arrêté et l'on ajoute goutte à goutte 0,02 mol d'anhydride, dissous dans le minimum de dioxane, la réaction étant fortement exothermique. On termine par un chauffage d'une demi-heure. Après reprise par l'eau et l'acide sulfurique le diol cherché précipite. Le rendement brut varie entre 90 et 95 %.

La technique et le rendement sont identiques si l'on réduit, à la place de l'anhydride, le diméthyl diester  $\alpha,\alpha$ -diphénylglutarique. Le diol obtenu cristallise sous forme de petites aiguilles à l'aspect feutré dans l'alcool à 50 %,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (I) F 124°.

Tous les essais de déshydratation par l'acide sulfurique plus ou moins dilué, l'acide chlorhydrique concentré et le chlorure d'acétyle en vue d'obtenir le dérivé tétrahydropyrannique correspondant sont demeurés jusqu'à présent sans résultat.

Il nous a paru intéressant de préparer également les diphénylpentanolides (II) ( $\gamma$ -olide) et (IV) ( $\alpha$ -olide) ainsi que les acides alcools correspondants par réduction des deux monométhylesters  $\alpha\alpha$ -diphénylglutariques (<sup>2</sup>), par la méthode de Bouveault et Blanc, afin de les comparer au point de vue stabilité et facilité d'ouverture du cycle lactonique.



La méthode de réduction de ces monoesters est calquée sur celle que l'un de nous a indiquée pour les  $\alpha, \alpha$ -diphénylbutanolides (<sup>3</sup>).

Ainsi la réduction du  $\gamma$ -méthylester  $\alpha$ -acide  $\alpha, \alpha$ -diphénylglutarique a donné le  $\gamma$ -olide (II) (avec un rendement de 55 %, en produit brut) qui recristallise en grosses aiguilles brillantes dans l'alcool à 50 %.

La réduction de l' $\alpha$ -méthylester  $\gamma$ -acide  $\alpha, \alpha$ -diphénylglutarique a donné l' $\alpha$ -olide (IV) avec un rendement en produit brut de 60 %.

Une saponification alcaline des deux olides, suivie d'une acidification juste nécessaire, nous a permis d'isoler les deux acides alcools correspondants.

De ces deux acides alcools le premier est relativement plus stable. Mais laissés à eux-mêmes, ils se lactonisent tous deux à la longue à température ordinaire.

Les points de fusion de ces différents dérivés sont :

$\gamma$ -olide (II)  $C_{17}H_{16}O_2$ , F 111-112°;

$\alpha$ -olide (IV)  $C_{17}H_{16}O_2$ , F 108°;

Diphényl-2.2 pentanol-5 oïque (III)  $C_{17}H_{18}O_3$ , F 125°;

Diphényl-4.4 pentanol-5 oïque (V)  $C_{17}H_{18}O_3$ , F 135-136°.

Des mesures de vitesse de lactonisation montrent que le  $\gamma$ -acide  $\alpha$ -alcool se cyclise plus rapidement (environ 100 fois plus vite) que son isomère  $\gamma$ -alcool en solution hydroalcoolique à 50 % à la température de 100° et en présence d'acide sulfurique.

L'un de nous avait constaté un comportement analogue pour les deux isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ -acides  $\beta$ - et  $\alpha$ -alcools  $\alpha,\alpha$ -diphénylsucciniques <sup>(1)</sup>, mais la différence était beaucoup moins accentuée. Il avait été suggéré que vraisemblablement la plus grande vitesse de lactonisation du  $\beta$ -acide  $\alpha$ -alcool devait être attribuée au fait que les radicaux phénylés provoquaient sur le chaînon  $\text{CH}_2\text{OH}$  voisin une déflexion des angles valentiels plus grande que pour l' $\alpha$ -acide  $\beta$ -alcool, ce qui rapprochait davantage le groupement alcool du groupement carboxyle, facilitant ainsi leur interaction. Une explication analogue pourrait être donnée dans le cas présent.

Des mesures de vitesse d'ouverture du cycle lactonique sous l'action de la soude en milieu hydroalcoolique mettent également en évidence l'analogie de comportement des olides diphénylglutariques avec les olides diphénylsucciniques, mais la différence est encore ici beaucoup plus accentuée (environ 10 fois). L'olide  $\alpha$  se cyclise ainsi environ 70 fois plus vite, dans ces conditions, à 2°, que son isomère  $\gamma$ .

Le processus de saponification de ces olides est donc influencé par l'empêchement stérique, comme il avait été déjà constaté dans le cas des olides diphénylsucciniques.

Nous nous proposons pour élucider plus complètement cette question de comparer d'une manière plus précise les comportements des diphénylpentanolides avec les diphénylbutanolides et leurs acides alcools respectifs.

(<sup>1</sup>) F. SALMON-LEGAGNEUR et C. NEVEU, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2937.

(<sup>2</sup>) S. FALMON-LEGAGNEUR, *Bull. Soc. Chim.*, 203, 1952, p. 994.

(<sup>3</sup>) F. SALMON-LEGAGNEUR, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 437.

(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Rennes.)

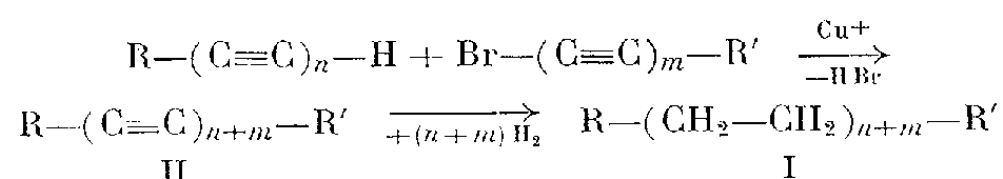
CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode de préparation de composés aliphatiques bifonctionnels*. Note (\*) de MM. WLADYSŁAW CHODKIEWICZ, JOGINDER SINGH ALHUWALIA, PAUL CADIOT et ANTOINE WILLEMART, présentée par M. Charles Dufraisse.

Un procédé général de préparation de composés aliphatiques bifonctionnels (au minimum en position 1-6) repose sur la combinaison d'une méthode de synthèse de substances polyacétyléniques et d'une hydrogénation catalytique. Ce procédé a été appliqué au cas particulier des acides gras ramifiés.

Les composés bifonctionnels aliphatiques du type I où les fonctions sont séparées par plusieurs groupements méthylènes sont, en général, difficilement accessibles, surtout lorsqu'ils possèdent une structure dissymétrique (deux fonctions différentes).

L'hydrogénation totale des polyacétyléniques II permet d'obtenir facilement les composés saturés I correspondants; où les radicaux R et R' porteurs des

fonctions sont séparés au minimum par quatre groupements méthylènes :



Les composés polyacétyléniques II peuvent être préparés facilement par une méthode générale récemment proposée <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup> qui utilise l'action d'un bromo-1 acétylénique sur un acétylénique vrai en présence d'éthylamine et de faibles quantités de sels cuivreux. Dans cette réaction les radicaux R et R' peuvent porter des fonctions très diverses (hydrocarbures, alcool, éther-oxyde, amine, acétal, acide, amide, ester, etc.) en position quelconque. Les rendements sont généralement très élevés (de l'ordre de 80 à 95 %) quand les composés acétyléniques de départ sont convenablement choisis.

L'hydrogénation catalytique (en présence de platine) est généralement quantitative et peut être souvent effectuée sur les composés polyacétyléniques II à l'état brut.

De sorte que la succession de ces deux réactions permet d'obtenir des composés bifonctionnels avec d'excellents rendements. A titre d'exemple nous avons préparé les composés rassemblés dans le tableau ci-après contenant des fonctions diverses.

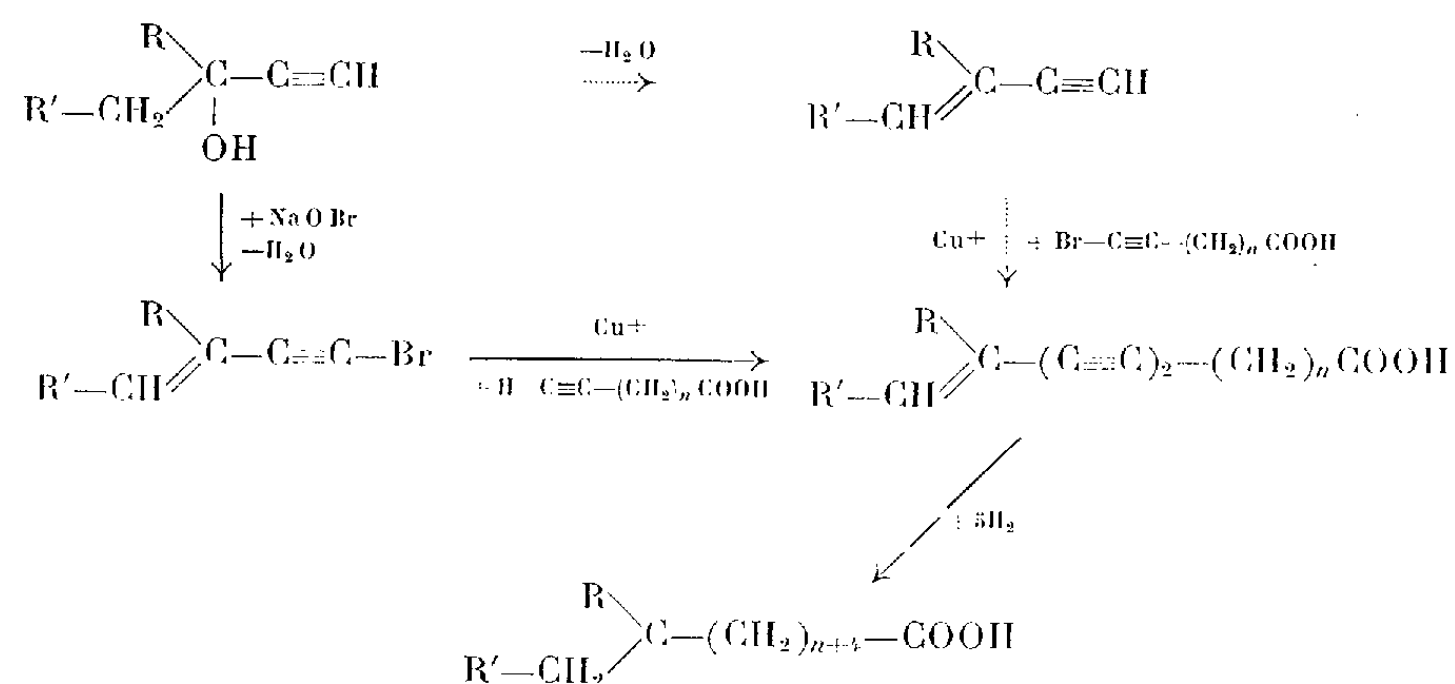
		Polyacétylénique II		Saturé I
		Rdt %.	F (°C).	F (°C).
HO—CH <sub>2</sub> —C≡C—Br	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\   \text{OH} \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	84	129	65
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —C≡C—Br	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\   \text{OH} \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	87	86	85
$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br} \end{array}$	$2\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\   \text{OH} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	91	115	56
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br} \\   \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$	77	150	98
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br} \\   \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}_2\text{H}$	98	46	81
$\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br} \\   \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}_2\text{H}$	92	(*)	62 (a)
$\begin{array}{l} \text{CH}_3-\text{CH} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br} \\   \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}_2\text{H}$	98	(*)	39 (b)
$\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br} \\   \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{H}$	> 90	121	32

(\*) Produit brut hydrogéné directement.

(a) Fusion 61°, 8-62°, 4 d'après <sup>(3)</sup>.

(b) Fusion 39°, 5-40°, 1 d'après <sup>(4)</sup>.

La première application pratique réalisée par l'un d'entre nous <sup>(\*)</sup> a été la synthèse d'acides gras ramifiés dont peu de représentants ont été décrits par suite de la difficulté de leur préparation. A cette fin, nous avons essayé les suites de réactions représentées par le schéma ci-dessous :



De ces deux possibilités, celle qui est figurée au trait plein s'est révélée la plus intéressante. En effet, la réaction de double décomposition est parfois accompagnée d'un doublement du dérivé bromé sur lui-même. Lorsque celui-ci contient une fonction acide, le diacide ainsi formé peut être difficile à séparer de l'acide saturé attendu. Par contre, si le dérivé bromé possède un radical purement hydrocarboné, son doublement aboutit à un hydrocarbure facilement séparable.

Cette méthode présente, en outre, l'avantage de pouvoir être mise en œuvre sur de petites quantités (de l'ordre de 1/100<sup>e</sup> de mole).

(\*) Séance du 8 juillet 1955.

(<sup>1</sup>) W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1055.

(<sup>2</sup>) W. CHODKIEWICZ, *Thèse*, Paris, juin 1957.

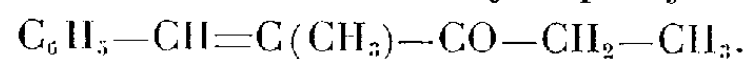
(<sup>3</sup>) C. R. FORDYCE et J. R. JOHNSON, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2208.

(<sup>4</sup>) J. R. NUNN, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1740.

(<sup>5</sup>) J. S. AHLUWALIA, *Thèse*, Paris, juin 1957.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle synthèse d'alcool  $\alpha$ -allénique*. Note de M<sup>me</sup> FRANÇOISE BARDONE-GAUDEMAR, présentée par M. Charles Dufraisse.

La phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2.3 one  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$  est réduite par l'hydrure double de lithium et d'aluminium en phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2.3 *ol*-1  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHOH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ . Cet alcool se transforme très rapidement sous l'influence des acides, en méthyl-2 phényl-1 pentène-1 one-3



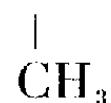
La littérature ne mentionne qu'un seul exemple d'alcool  $\alpha$ -allénique : l'hepta-

diène-1.2 *ol*-4  $\text{C}_3\text{H}_7\text{—CHOH—CH=CH=CH}_2$  qui se forme par isomérisation de l'heptyne-1 *ol*-4  $\text{C}_3\text{H}_7\text{—CHOH—CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$  sous l'influence des sels de zincs <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>.

Dans une Note précédente <sup>(3)</sup> nous avons signalé une préparation des cétones  $\alpha$ -alléniques du type  $C_6H_5-CO-C=C=CH-R'$ . Il nous a paru

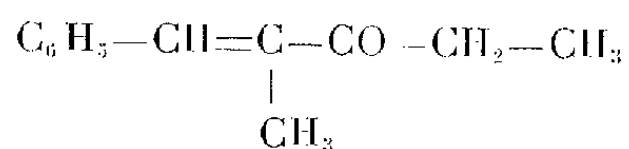


intéressant de chercher à réduire ces cétones en alcools  $\alpha$ -alléniques correspondants  $C_6H_5-CHOH-C=C=CH-R'$ . Nos essais ont porté sur la phé-


$$\text{nyl-1 méthyl-2 pentadiène-2.3 one } \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$$


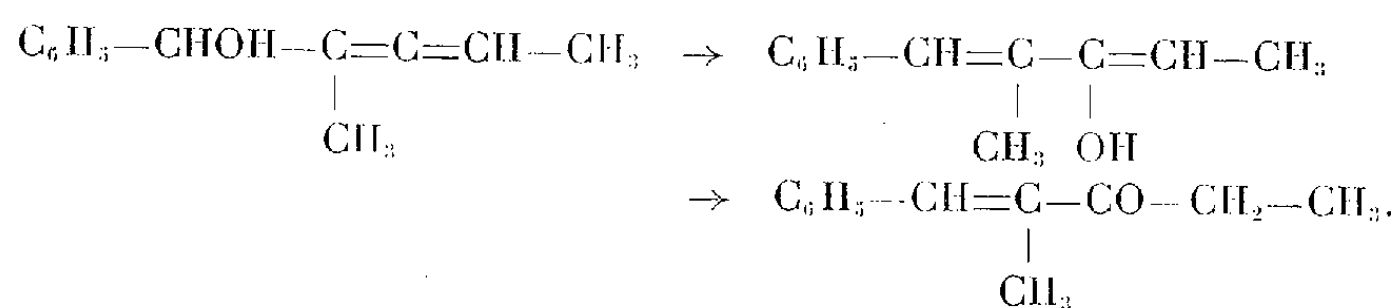
Deux réactifs permettaient d'envisager un tel résultat sans toucher aux doubles liaisons : l'isopropylate d'aluminium et l'hydruure double de lithium et d'aluminium.

Le premier n'a pas conduit à l'alcool attendu. Il se forme une cétone (isomère de la cétone de départ) dont la dinitro-2.4 phénylhydrazone est identique à celle de la méthyl-2 phényl-1 pentène-1 one-3



(le point de fusion du mélange n'est pas abaissé et les spectres infrarouges sont superposables).

Il est possible d'expliquer ce phénomène par la formation éventuelle de l'alcool allénique qui, en milieu acide, subit une transposition allylique selon le schéma

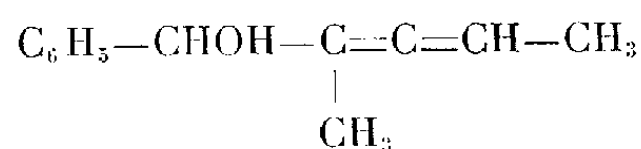


Avec l'hydrure double de lithium et d'aluminium le résultat varie suivant les conditions opératoires. L'alcool allénique obtenu est souillé de quantités plus ou moins importantes de cétone de départ et de méthyl-2 phényl-1 pentène-1 one-3.

Voici le mode opératoire qui nous a donné les meilleurs résultats : la solution étherée de phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2.3 on est chauffée pendant 24 h avec un léger excès d'hydruure double de lithium et d'aluminium. Dans ces



conditions le phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2.3 ol-1



est obtenu pratiquement sans traces de composés cétoniques. Rdt 55 %. Après une extraction à l'amidure de sodium dans l'éther, l'alcool récupéré donne un spectre Raman rigoureusement exempt de bande cétonique.

$E_{0,0}$  85-87°;  $n_D^{22}$  1,547;  $d_{22}$  1,008;  $R_M^{mc}$  54,74;  $R_M^{cal}$  54,45.

Phényluréthane : F 80°.

Spectre infrarouge; fréquence allénique, 1960  $\text{cm}^{-1}$ ; fréquence alcoolique, 3 330  $\text{cm}^{-1}$ .

Cet alcool est facilement isomérisé sous l'influence des acides. Il est, par exemple, rapidement transformé en méthyl-2 phényl-1 pentène-1 one-3 par une courte ébullition avec quelques gouttes d'acide orthophosphorique. De même, traité dans l'éthanol par la dinitro-2.4 phénylhydrazine en présence de 5 % environ d'acide sulfurique, il abandonne lentement des cristaux de la dinitro-2.4 phénylhydrazone de la cétone précédente.

Nous poursuivons nos expériences sur d'autres exemples de cétones afin de généraliser cette nouvelle méthode de préparation des alcools  $\alpha$ -alléniques du type général



(1) W. D. CELMER et I. A. SOLOMONS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3430.

(2) M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, 11, 1956, p. 161.

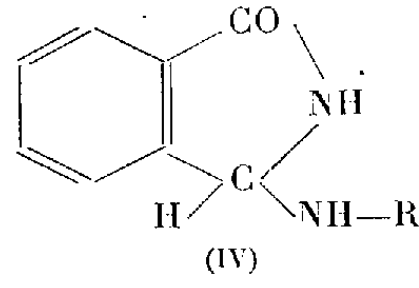
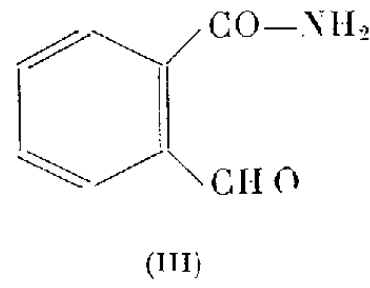
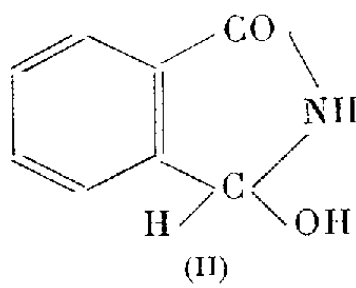
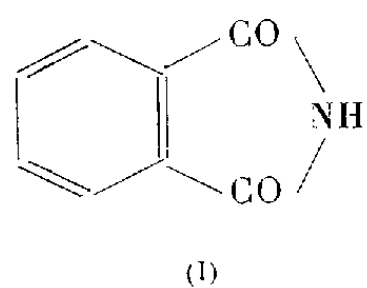
(3) F. BARDONE-GAUDEMAR, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2471.

#### CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques propriétés de l'hydroxyphtalimidine.*

Note de M. PAUL LECHAT, présentée par M. Léon Binet.

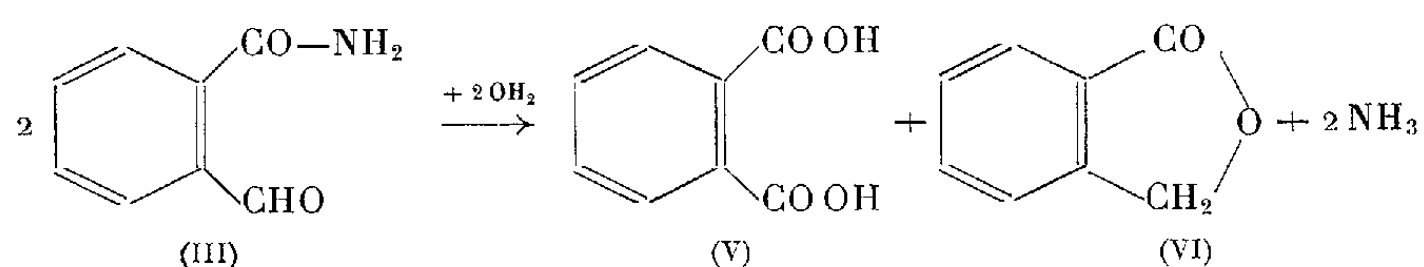
L'hydroxyphtalimidine peut être hydrolysée directement en milieu alcalin, réduite par le borohydrure de potassium et oxydée par l'eau oxygénée; les résultats obtenus s'expliquent immédiatement d'après la forme acyclique de ce composé, mais sont loin d'être incompatibles avec la structure cyclique.

La réduction ménagée du phtalimide (I) conduit à une substance appelée hydroxyphtalimidine, dont la constitution a fait l'objet de discussions, mais pour laquelle deux formules (II) et (III) ont été retenues.

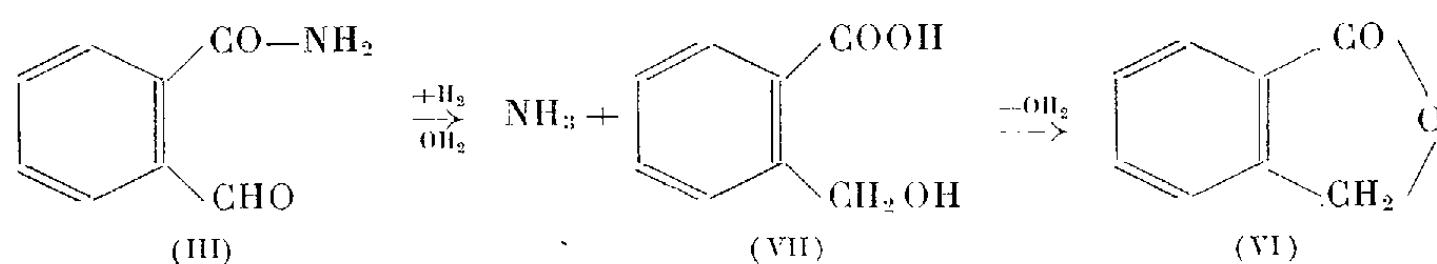


En faveur de la forme (II), A. Reissert <sup>(1)</sup> invoqua le mode de préparation qui lui avait permis d'obtenir ce composé (réduction du phtalimide à froid au moyen de la poudre de zinc en milieu alcalin). Plus récemment, A. Dunet et A. Willemart <sup>(2)</sup> ont montré que l'hydroxyphtalimidine se combine aux amines primaires pour donner des corps dont ils ont démontré la constitution (IV), dérivant de la forme (II), en réalisant la synthèse de l'un deux par une voie détournée. Nous avons recherché laquelle de ces deux formes tautomères rendrait compte le plus facilement de l'hydroxyphtalimidine au cours de trois opérations classiques : hydrolyse, réduction et oxydation.

1° *Hydrolyse*. — Si l'on chauffe à l'ébullition sous reflux 7,5 g d'hydroxyphtalimidine en solution dans 100 ml de lessive de soude à 25 % jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniac (8 h environ), on précipite par acidification après refroidissement 2 g d'un produit à caractère acide, fondant après recristallisation à 230-232°; il s'agit de l'acide phtalique (V), comme le montrent la détermination du poids moléculaire par acidimétrie et l'épreuve du point de fusion d'un mélange avec l'acide phtalique. Le filtrat est extrait au chloroforme; l'évaporation à siccité de la solution chloroformique laisse un résidu (2,3 g) fondant à 67°, identifié au phtalide (VI) [forme instable <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>] par les résultats de son analyse et le point de fusion (165)° de sa combinaison avec la phénylhydrazine <sup>(5)</sup>. L'hydrolyse alcaline de l'hydroxyphtalimidine s'est accompagnée d'une dismutation (réaction de Cannizzaro), et l'on peut écrire :

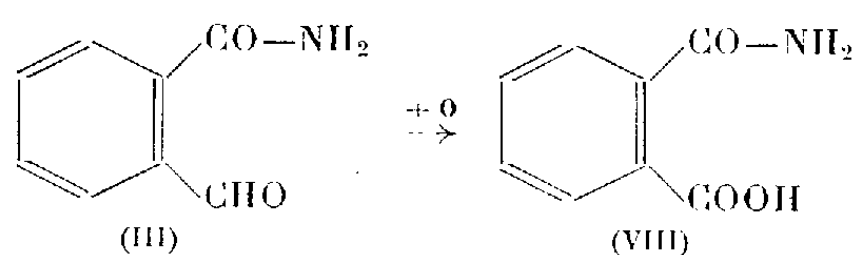


2° *Réduction*. — Nous avons choisi comme agent de réduction le borohydrure de potassium, hydrogénant sélectif des fonctions carbonylées. L'action de ce réactif sur l'hydroxyphtalimidine en milieu aqueux conduit, après départ d'ammoniac, à une solution alcaline d'où l'on extrait par le benzène du phtalide (VI), déjà rencontré dans la réaction d'hydrolyse décrite plus haut. L'acidification par l'acide chlorhydrique entraîne la formation d'un précipité d'acide benzène méthylol *o*-carboxylique (VII); la proportion de ces deux produits, dont le premier est la lactone du second, dépend essentiellement des conditions opératoires. La réaction peut s'écrire :



3° *Oxydation*. — En traitant l'hydroxyphtalimidine par l'eau oxygénée à 110 volumes en milieu acétique à froid, on obtient peu à peu un précipité cristallin, F 154°, qui est de l'acide phtalamique (VIII), comme le confirment les résultats de l'analyse élémentaire, et l'examen des propriétés connues de cette substance (solubilité en milieu bicarbonaté, transformation en phtalimide en milieu alcalin, etc.).

La formation de l'acide phtalamique peut se représenter ainsi :



*En résumé*, si les trois réactions étudiées sur l'hydroxyphtalimidine (hydrolyse par les alcalis, réduction par le borohydrure de potassium et oxydation par l'eau oxygénée en milieu acétique) s'expliquent facilement avec la structure (III), elles ne sont pas incompatibles cependant avec la structure (II).

(<sup>1</sup>) *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 46, (2), 1913, p. 1484-1491.

(<sup>2</sup>) *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 889-891.

(<sup>3</sup>) F. KÖRBER, *Z. physik. Chem.*, 82, 1913, p. 45-55.

(<sup>4</sup>) A. H. RICHARD MÜLLER, *Z. physik. Chem.*, 84, 1914, p. 177-242.

(<sup>5</sup>) V. MEYER et F. MÜNCHMEYER, *Ber.*, 19, 1886, p. 1706-1708 et 2132.

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine, Paris.)

GÉOLOGIE. — *Essai de corrélation du Quaternaire fluvial de la région de Ksar-es-Souk (Sud-Est marocain) et du Nord du Maroc*. Note de MM. MARCEL GIGOUT et FERNAND JOLY, présentée par M. Paul Fallot.

Les six étapes de creusement-remblaiement quaternaires précédemment définies au Maroc septentrional sont identifiées dans les bassins endoréiques du Sud-Est marocain. Quelques-unes de leurs particularités sont précisées.

L'avancement des études conduites dans le Sud-Est marocain par F. Joly, ainsi que les résultats publiés par d'autres chercheurs (notamment J. Margat), paraissent suffisants pour tenter une corrélation entre le Quaternaire fluvial de cette région et celui du Maroc septentrional, qui a fait l'objet d'une synthèse récente (<sup>1</sup>). Le rapprochement est facilité par le fait que des conditions semi-arides ou arides très voisines existent actuellement de part et d'autre de la chaîne atlasque orientale.

Ce qui suit s'applique aux bassins du Ziz et du Rheriss dans la région de Ksar-es-Souk, en montagne et sur le piémont présaharien.

Les dépôts du Quaternaire fluvatile reposent sur des surfaces d'érosion emboîtées. Les surfaces de comblement sont généralement conservées. Les appareils sont de divers types : 1° des alluvions fluviales ordinaires, formant *terrasses*; 2° des *nappes d'épandage alluvial*, épaisses seulement de quelques mètres, largement étalées sur des glacis de piémont ou des glacis de versants, et passant aux terrasses par une atténuation insensible de la pente sur de grandes distances; 3° des *cônes de déjection*, à dépôts épais.

Nous datons ces appareils d'érosion-sédimentation de la façon suivante, par analogie avec le Maroc septentrional. En partant des plus récents :

1. *Rharbien* <sup>(2)</sup>. — Alluvions toujours meubles; généralement fines et de teintes claires; les lentilles de galets y sont peu abondantes, sauf à la base. Ces alluvions se disposent en terrasses aux formes fraîches, planes, sans raccord à d'importants dépôts de versants, et presque toujours cultivées.

Le dernier creusement, dans ces alluvions, a réalisé le lit actuel, avec quelques banquettes intermédiaires de moindre importance. L'encaissement de ce lit actuel dans la terrasse rharbienne varie : près d'une dizaine de mètres dans la vallée de Taguinant, sur le Rheriss en montagne; 3 m dans la plaine de Tazoumit, au débouché du Rheriss; ces deux points étant distants de 10 km.

Les alluvions rharbiennes sont indistinctes dans les chevelus des petits oueds et sur les glacis; elles n'apparaissent que dans les oueds principaux. Elles ont le même faciès que les alluvions modernes, historiques <sup>(3)</sup>, qui leur sont superposées dans les palmeraies présahariennes.

2. *Soltannien*. — Alluvions essentiellement meubles, mais avec limons et petits galets en proportions variables. On peut prendre leur type sur le Ziz, à Ksar-es-Souk même, sur la rive gauche de l'oued; elles constituent là une terrasse, large de quelque 500 m, légèrement ravinée, dominant de 2-3 m la terrasse rharbienne, seule cultivée.

Ces alluvions se reconnaissent souvent à un épandage superficiel de galets, indice d'une reprise d'érosion, donc d'un épicycle climatique. A cet épandage succède un début de creusement, et quelquefois un léger encroûtement. L'horizon supérieur de galets est très beau dans la vallée de Taguinant, où il se situe à une douzaine de mètres au-dessus de la terrasse rharbienne. On le retrouve au milieu de la plaine de Tazoumit, en pellicule superficielle étalée, à peine au-dessus du Rharbien. Cette dernière disposition est très souvent réalisée <sup>(4)</sup>; un bel exemple est dans les épandages de l'oued Jorro, à 5 km de Ksar-es-Souk, sur la route d'Erfoud.

Les alluvions soltanniennes deviennent naturellement plus fines vers l'aval, par exemple dans les palmeraies du Tizimi et du Tafilalt. Il est alors aléatoire de les distinguer des alluvions rharbiennes, et même modernes, car l'étalement des cônes tend à faire disparaître l'emboîtement;

les teintes sont un critère médiocre, mais les alluvions soltaniennes sont *en moyenne*, tout au moins en montagne, plus rouges que les alluvions récentes.

Sur les glacis, les dépôts meubles soltaniens sont peu abondants. On les trouve essentiellement en placages légèrement encroûtés, sur une surface de ravinement nettement emboîtée dans le terme dont la description suit.

3. *Tensiftien*. — Alluvions conglomératiques consolidées et généralement très encroûtées, formant la *surface principale* dans les zones de glacis. Réduites au contraire à des lambeaux dans les vallées rétrécies. Ce sont elles, par exemple, qui constituent la plateforme du terrain d'aviation de Ksar-es-Souk.

4. *Amirien*. — Alluvions conglomératiques grossières, consolidées, à croûte généralement moins puissante que celle du Tensiftien. Les alluvions amiriennes forment dans cette région surtout des témoins démantelés, par exemple les buttes de l'oued Bou-Bernouss et les hauteurs du plateau de Tahajmite.

5. *Salétien*. — Alluvions conglomératiques très grossières, les blocs atteignant plusieurs mètres cubes. En accumulations puissantes de plusieurs dizaines de mètres, conservées surtout au pied de la montagne, par exemple sur le piémont du Daït. Leur surface de comblement n'est généralement pas conservée, de sorte qu'elles donnent des collines aux formes molles. Nous les interprétons comme d'anciens cônes de déjection.

6. *Moulouyen*. — Les hamada néogènes se terminent par des calcaires lacustres, dont on peut faire du Villafranchien ancien par analogie avec les calcaires lacustres du Saïs qui reposent directement sur le Pliocène marin. Ces hamada portent les restes d'un réseau hydrographique dissocié et des dépôts gréseux, indices d'une première phase de creusement-remblaiement qui serait le Moulouyen.

Si notre corrélation est exacte, le passage dans le bassin endoréïque du Sud-Est marocain ne modifie pas les grandes lignes des rythmes quaternaires, de nature climatique, tels qu'ils sont connus dans le Nord du Maroc. On peut noter quelques particularités des phases : 1° Le Salétien apparaît, par la puissance et la taille de ses dépôts, comme une période d'érosion énergique. On lui attribue également des dépôts glaciaires et périglaciaires importants (<sup>5</sup>); son intensité peut donc être climatique, sans indiquer forcément une activité orogénique. 2° Les épisodes ultérieurs se caractérisent surtout par la reprise, l'amenuisement et l'étalement des matériaux préparés au Salétien (<sup>5</sup>). 3° Le Soltanien, équivalent du Wurm européen, comporte un creusement important, un dépôt faible. Nous y avons décelé un épicycle.

Tous les étages, depuis le Salétien au moins, se retrouvent dans de

grandes plaines au cœur même de l'Atlas, comme celle d'Amellago à Mzizel. Ces plaines, et la morphologie générale de la chaîne, existaient donc déjà au début du Quaternaire.

(<sup>1</sup>) M. GIGOUT et R. RAYNAL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2538.

(<sup>2</sup>) G. CHOUBERT, F. JOLY, M. GIGOUT, J. MARÇAIS, J. MARGAT et R. RAYNAL, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 504.

(<sup>3</sup>) J. MARGAT, *Notes Serv. géol. Maroc*, 7, 1953, p. 132.

(<sup>4</sup>) J. MARGAT, *loc. cit.*, p. 126.

(<sup>5</sup>) R. RAYNAL, *Biuletyn peryglacjalny*, n° 4, Lodz, 1956, p. 143-162.

GÉOLOGIE. — *Age absolu des migmatites du Massif du Grand Paradis (Alpes franco-italiennes)*. Note (\*) de M<sup>me</sup> CLAUDIE PANGAUD, MM. JEAN LAMEYRE et ROBERT MICHEL, transmise par M. Léon Moret.

La coupole du Grand Paradis, l'un des massifs cristallins internes des Alpes occidentales, est principalement constituée par des gneiss œillés. Pendant longtemps on a considéré ces roches comme l'équivalent, « feldspathisé » et très métamorphique, du Permo-houiller briançonnais (<sup>1</sup>). Ultérieurement, ces gneiss œillés ont été interprétés comme des « orthogneiss » résultant du métamorphisme d'intrusions granitiques d'âge hercynien (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>) ou même alpin (<sup>4</sup>).

L'étude pétrographique détaillée de ce massif a permis plus récemment à l'un de nous (<sup>5</sup>) de montrer :

1° que la série cristallophyllienne du Grand Paradis comporte principalement des embréchites œillées (gneiss du Grand Paradis) passant à la base, dans la partie centrale du massif (Scalari de Ceresole), au granite d'anatexie fondamental, et au sommet, à la périphérie du massif, à des micaschistes à deux micas, ultérieurement albitisés (gneiss minuti de Pessinetto);

2° que cette série dérive du métamorphisme général, accompagné à la base d'une migmatisation calco-sodi-potassique banale, d'anciennes formations sédimentaires essentiellement pélitiques;

3° que cette série cristallophyllienne est polymétamorphique : elle a été en effet reprise au Tertiaire par le métamorphisme général alpin, responsable du métamorphisme de la série sus-jacente des schistes lustrés (Mésozoïque). Ce métamorphisme récent, qui correspond principalement, dans la partie actuellement visible, à la zone de métamorphisme des Micaschistes supérieurs, a exercé sur l'ancienne série cristallophyllienne une rétro-morphose généralisée; il a été accompagné en outre par une intense métagénèse sodique qui se traduit surtout par l'albitisation des faciès

micaschisteux, ainsi transformés en gneiss albitiques (gneiss minuti des géologues italiens);

4° que le métamorphisme ancien et, à plus forte raison, la série sédimentaire originelle, sont antéhouillers : en effet, tous les faciès du Permohouiller de la zone interne des Alpes occidentales ne portant l'empreinte que du seul métamorphisme général d'âge alpin, les formations sous-jacentes, polymétamorphiques et rétromorphosées, sont de toute évidence plus anciennes.

L'étude pétrographique ne permettait pas d'aller plus loin dans la précision de l'âge du métamorphisme ancien de la série cristallophyllienne du Grand Paradis. Seule, la connaissance de son âge absolu pouvait apporter des éléments nouveaux.

Grâce à M. Roques, cet âge vient d'être déterminé par la méthode au « plomb  $\alpha$ -zircon », dont le principe a été décrit ici même (<sup>6</sup>).

L'échantillon étudié a été recueilli aux Scalari de Ceresole, sur le versant gauche de la vallée de l'Orco, dans la zone de passage entre le granite d'anatexie fondamental et les embréchites œillées sus-jacentes. Nous avons choisi ce point pour trois raisons :

1° la roche y est particulièrement fraîche;

2° l'étude d'un échantillon prélevé dans la zone de transition permet de dater à la fois les deux faciès (granite d'anatexie et embréchites) qui d'ailleurs, à notre sens, sont génétiquement inséparables;

3° enfin, dans ce niveau, la biotite, porteuse des granules de zircon, n'est pratiquement pas rétromorphosée, mais seulement recristallisée très localement; en effet, le métamorphisme d'âge alpin s'étant opéré ici dans une zone déjà plus « profonde », plus précisément au sommet de la zone de métamorphisme des Micaschistes inférieurs, les paragenèses minérales dues à la migmatisation ancienne sont presque intégralement conservées (R. Michel, *op. cit.*, p. 271).

Après triage du zircon, assez abondant, la radioactivité  $\alpha$  de l'uranium et du thorium contenus dans le zircon et la teneur en plomb ont été mesurées au Laboratoire de géologie et de minéralogie de la Faculté des sciences de Clermont. Le dosage du plomb a été effectué avec une nouvelle série d'étalons (janvier 1957). L'âge apparent du zircon a été calculé sur graphique (<sup>7</sup>). Les résultats sont les suivants :

Pb : 57  $\mu$ g/g;

N : 319  $\alpha$ /mg/h;

Age apparent du zircon : 340 millions d'années.

D'après l'échelle des temps géologiques proposée par A. Holmes (<sup>8</sup>), l'âge ainsi trouvé pour la migmatisation de la série cristallophyllienne du Grand Paradis se situe dans le Gothlandien, ce qui confirme, en le précisant, l'âge antéhouiller déduit de la seule étude pétrographique (<sup>9</sup>).

Quant aux sédiments pélitiques dont dérivent ces schistes cristallins, ils sont donc probablement cambro-ordoviciens ou, peut-être, plus anciens.

Il est trop tôt pour généraliser ce résultat isolé à l'ensemble des massifs cristallins internes des Alpes occidentales, mais on peut considérer dès maintenant comme très probable l'âge *calédonien* de tous ceux dont l'histoire géologique est analogue à celle du Grand Paradis, tels les massifs de Dora-Maira et de Sesia-Lanzo, par exemple.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) P. TERMIER, *C. R. Congrès géol. int. Vienne*, 1903, p. 571-586.

(<sup>2</sup>) E. ARGAND, *Guide géol. Suisse*, 1934, fasc. III, p. 149-189.

(<sup>3</sup>) G. B. DAL PIAZ, *Period. Mineralogia*, IX, 1938, p. 273-287.

(<sup>4</sup>) H. P. CORNELIUS, *Mitt. geol. Gesell. Wien*, 29, 1936, p. 1-20.

(<sup>5</sup>) R. MICHEL, *Sc. de la Terre, Nancy*, I, n° 3-4, p. 1-288.

(<sup>6</sup>) M. ROQUES, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 528.

(<sup>7</sup>) M. ROQUES, *Bull. Soc. Fr. Minéralogie*, 79, 1956, p. 293-300.

(<sup>8</sup>) A. HOLMES, *Trans. geol. Soc. Glasgow*, 22, 1956, p. 7-42.

(Laboratoires de Géologie et de Minéralogie  
des Facultés des Sciences de Clermont et de Grenoble.)

PÉDOLOGIE. — *Mécanisme de la désagrégation du granite et de la lave de Volvic, sous l'influence des sels de cristallisation*. Note (\*) de M. **GEORGES PEDRO**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans une Note antérieure (<sup>1</sup>), nous avons décrit le comportement de quelques roches en présence de solutions salines et sous l'influence d'une alternance de cristallisation par dessiccation à l'étuve à 80° suivie de dissolution dans l'eau à la température ordinaire. Afin de compléter cette étude et de préciser le rôle du *grossissement* des cristaux salins dans la désagrégation, il a été réalisé les deux essais suivants :

A. Dans le premier essai, conçu suivant le même canevas que dans l'expérience antérieure, la phase de dissolution a été supprimée et remplacée par une simple humectation quotidienne des efflorescences salines (chlorure de sodium) suivant la technique indiquée par P. Birot (<sup>2</sup>). Ce procédé, *sans provoquer la dissolution* complète des édifices salins à chaque humidification, a l'avantage de favoriser le grossissement et la croissance de certains cristaux bien formés qui se sont logés lors de la première dessiccation dans les anfractuosités de la surface rocheuse et donc d'augmenter sans cesse les pressions de cristallisation au contact roche-sel.

B. Dans le deuxième essai, on provoque *directement* la croissance des cristaux en arrosant tous les jours les roches par quelques gouttes d'une *solution saturée* de chlorure de sodium.



En somme, dans les deux cas et par des techniques différentes, les essais qui portaient sur un granite à biotite et sur la lave andésitique de Volvic comprenaient une succession d'humectations et de dessiccations à l'étuve à 80° en présence de chlorure de sodium. Parallèlement, pour chaque procédé et chaque type de roche, il a été réalisé un témoin à l'eau. L'expérience s'est poursuivie pendant quatre mois.

*Résultats.* — Dans le cas du granite, le nombre de particules détachées de l'échantillon initial à la fin des essais est très faible. Cependant, on peut noter que sous la simple pression des doigts ou d'un jet d'eau, un certain nombre de grains minéraux de la surface se séparent facilement du reste des fragments.

Pour l'andésite de Volvic la désagrégation paraît plus importante, mais on ne relève, par contre, aucun effrittement superficiel des fragments restant qui présentent le même aspect et la même cohérence que le matériel sain de départ. Au point de vue quantitatif, le pourcentage de la désagrégation et les résultats de l'analyse granulométrique sont consignés dans le tableau suivant :

Roche	Numéros des colonnes...		(1)	(2)	(3)	(4)					(5)
	Types d'essais (technique A ou B).	Nature du traitement.	(*) (g).	(**) (g).	(***) (%).	Granulométrie (%)					(***) (%).
						> 200 $\mu$ .	200 à 100 $\mu$ .	100 à 20 $\mu$ .	20 à 2 $\mu$ .	< 2 $\mu$ .	
Granite.....	A	ClNa	31,486	0,143	0,45	41,2	33,4	16,3	3,3	5,8	0,52
		Eau	30,191	0,009	0,03	—	—	—	—	—	0,13
	B	ClNa	36,330	0,055	0,14	31,0	24,6	27,3	17,1	0	0,52
		Eau	39,345	0,013	0,03	—	—	—	—	—	0,13
Volvic.....	A	ClNa	33,448	0,898	2,68	57,4	8,1	17,4	15,5	1,5	1,00
		Eau	30,700	0,008	0,03	—	—	—	—	—	0,11
	B	ClNa	26,475	1,140	4,49	69,1	10,0	9,6	9,5	1,8	1,00
		Eau	25,693	0,013	0,05	—	—	—	—	—	0,11

(\*) Poids initial de l'échantillon de roche.

(\*\*) Poids des fractions désagrégées.

(\*\*\*) Pourcentage de la désagrégation.

(\*\*\*\*) Pourcentage de la désagrégation exposée antérieurement.

L'ensemble des résultats confirme l'opinion émise antérieurement que la désagrégation des roches sous la seule influence des sels de cristallisation est relativement faible. Cette dégradation est du même ordre de grandeur pour le granite que celle obtenue précédemment (colonne 5) avec la succession : *dissolution-cristallisation*. Par contre, pour l'andésite de Volvic, elle est de trois à quatre fois plus élevée dans le cas de l'alternance : *humectation-grossissement* (colonne 3).

Cette différence de comportement probablement due à des particularités de structure, de porosité et de rugosité permet de préciser le mécanisme

de la désagrégation de ces deux types de roches par les sels de cristallisation.

La lave de Volvic est une roche poreuse présentant des surfaces externes rugueuses. De ce fait, les cristaux en voie de croissance peuvent se loger et grossir dans les pores et les anfractuosités de la surface qui, sous l'action cristalline, éclatent et se brisent entraînant progressivement un *effritement périphérique continu*.

Le granite par contre est un matériel compact, à structure grenue et à surface relativement lisse. Les cristaux sont dans ce cas simplement posés à la surface qui, n'ayant que peu de points vulnérables, n'est pas susceptible de fournir des produits d'altération. Cependant, la pression mise en jeu lors de la cristallisation des sels agit nettement sur la roche puisqu'elle provoque superficiellement un relâchement des liens entre les différents minéraux juxtaposés, puis un *déchaussement* de ces minéraux qui prépare la voie au *désengrainement* périphérique ultérieur.

*En conclusion*, un certain nombre d'expériences mettant en jeu la croissance cristalline des sels nous permet de préciser que si ce processus ne peut en aucun cas provoquer une *rupture interne* d'un bloc rocheux en un certain nombre de fragments plus petits, il a un effet *superficiel* de désagrégation, soit par *rabotage des aspérités* dans le cas des roches rugueuses, soit par *déchaussement des minéraux* dans le cas de roches grenues. Et ceci montre bien qu'un « facteur de désagrégation » doit toujours être considéré en fonction d'un matériel pétrographique déterminé.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2822.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1145.

(Institut national de la recherche agronomique,  
Laboratoire des Sols, Versailles.)

GÉOPHYSIQUE. — *Sur le coefficient de réflexion des couches ionosphériques.*

Note de M<sup>lle</sup> GENEVIÈVE PILLET, présentée par M. Pierre Lejay.

Il a été généralement admis jusqu'à présent que la réflexion des ondes électromagnétiques sur les couches ionosphériques s'effectue normalement avec un coefficient de réflexion très voisin de l'unité de sorte que les principales causes de l'atténuation des ondes réfléchies par l'ionosphère se réduisent à l'absorption dite « déviative » et à l'absorption dite « non-déviative ».

Nous allons montrer qu'en fait le coefficient de réflexion  $\rho$  sur une couche ionosphérique devient très inférieur à l'unité lorsque la couche ionisée se trouve située dans les régions basses de l'ionosphère où le nombre de chocs  $\nu$  entre électrons et molécules est élevé.

Nous verrons que si  $\rho$  est bien voisin de l'unité pour une couche située à environ 300 km d'altitude, il peut tomber à une valeur très faible au voisinage de 100 km (pour  $\nu = 10^6 \text{ sec}^{-1}$  environ), lorsqu'on considère une fréquence de l'ordre de 3 Mc/s par exemple.

Il s'ensuit que, lors des mesures d'absorption sur les fréquences de cet ordre, il est indispensable de tenir compte de ce coefficient, lorsque la couche réfléchissante est basse (comme la couche E par exemple) si l'on désire évaluer correctement l'absorption dite « non-déviative » subie par l'onde à la traversée de la région absorbante D. Cette absorption peut, en effet, être du même ordre de grandeur que la perte d'énergie due à la réflexion sur la couche.

D. Lépéchinsky <sup>(1)</sup> a déjà fait remarquer que le phénomène de la réflexion ionosphérique était essentiellement un phénomène de réflexion partielle, s'étendant en profondeur; si l'on ne néglige pas l'influence des chocs entre électrons et molécules, l'indice de réfraction pour l'onde réfléchie ne s'annule jamais mais subit une chute d'autant moins rapide que le nombre de chocs est plus élevé. Toutefois le calcul effectif du coefficient  $\rho$ , strictement approprié à ce cas, n'a pas encore été fait. Seuls des calculs approchés ont été proposés, entr'autres par D. R. Hartree <sup>(2)</sup>, H. Bremmer <sup>(3)</sup> et P. Poincelot <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup> pour des milieux à indice de réfraction continuellement variable.

Nous utiliserons l'approximation proposée par P. Poincelot <sup>(4)</sup> pour calculer les ordres de grandeur du coefficient  $\rho$  relatif à une couche ionisée donnée.

Considérant l'ionosphère comme un milieu stratifié dont l'indice de réfraction est fonction de l'altitude  $z$  (comptée à partir de la base de la couche), Poincelot néglige l'influence du champ magnétique terrestre, mais introduit une résistance visqueuse due aux chocs ( $\beta = \nu$ ). Il suppose la densité électronique proportionnelle à  $z$  et l'indice de réfraction satisfaisant à la relation

$$n^2 = 1 - \frac{\alpha}{\omega^2} z.$$

L'affaiblissement dû à la réflexion est alors

$$L = \frac{8\pi}{3} \frac{h_0}{k} \frac{\beta}{\omega},$$

$h_0$  étant l'altitude à laquelle l'indice de réfraction s'annulerait en l'absence de chocs.

Pour les deux fréquences que nous utilisons dans nos mesures d'absorption ionosphérique, soit  $f = 3,4$  et  $f = 2,1$  Mc/s, nous avons établi les courbes représentant les valeurs de la perte à la réflexion  $L$ , en fonction de  $\beta = \nu$ ,

nombre de chocs par seconde, pour différentes valeurs de  $h_0$  (c'est-à-dire en considérant des couches de gradients d'ionisation différents).

Pour la fréquence de 3,4 Mc/s, si nous considérons qu'à l'altitude de 100 km (région E ou Es) la fréquence de collision est égale à  $10^5 \text{ sec}^{-1}$  <sup>(6)</sup>, nous constatons, à l'aide de ces courbes, que l'atténuation due au coefficient de réflexion sera de 4 dB pour une couche à fort gradient ( $14,3 \cdot 10^4 \text{ el/cc/km}$ , soit  $h_0 = 1 \text{ km}$ ) et de 19 dB pour une couche présentant un gradient plus faible ( $2,9 \cdot 10^4 \text{ el/cc/km}$ , soit  $h_0 = 5 \text{ km}$ ).

Ceci montre que la perte d'énergie due à la réflexion sur la base de la région E peut égaler la perte par absorption non-déviative dans la région D.

Les mesures effectuées à Domont sur 3,4 Mc/s accusent régulièrement une atténuation totale de l'ordre de 30 dB vers midi, même dans le cas où cette fréquence est assez éloignée de la fréquence critique de la région E pour qu'on n'ait pas à craindre une absorption sélective notable. En vertu des considérations précédentes, nous pensons qu'il pourrait être prématuré d'attribuer cette atténuation à la seule absorption non-déviative.

On a constaté également que l'atténuation globale mesurée diminue en général subitement dès que la réflexion s'effectue sur Es occultant. On peut dans ce cas légitimement penser que la réflexion est due à un fort gradient d'ionisation à la base de E, et que le coefficient de réflexion est alors voisin de l'unité.

Le cas s'est présenté le 6 novembre 1956 à Domont. A 1130 T. U., nous avons enregistré l'amplitude de l'écho réfléchi à 110 km sur Es presque occultant. A 1200, la réflexion s'effectuait sur E à 140 km, pour une fréquence de travail de 3,4 Mc/s alors que la fréquence critique de E était de 3,7 Mc/s. On a mesuré une différence de 10 dB entre les amplitudes de la réflexion sur Es et sur E, à 30 mn d'intervalle. On peut admettre que l'absorption due à la traversée de la région D avait légèrement augmenté, mais certainement pas de 10 dB. Cette différence peut donc en grande partie être attribuée à un mauvais coefficient de réflexion de la région E.

D'autre part, le 2 mars 1956, à Domont, à 1430, nous avons mesuré l'amplitude de l'écho réfléchi sur la discontinuité quasi longitudinale-quasi transversale (QL-QT) <sup>(7)</sup> qui disparaît brusquement au bout de quelques minutes, puis l'amplitude de l'écho réfléchi sur F. Nous obtenons pour valeurs des amplitudes des échos (ramenés à 100 km) : 29 dB pour QL-QT et 27,5 dB pour F. Cette différence de 1,5 dB peut être considérée comme négligeable, étant dans les limites des erreurs de mesures; elle permet de vérifier que la région F a un bon coefficient de réflexion.

Le 6 juin 1956, à 1700, nous avons également pu constater une transition brusque de la région F à la discontinuité QL-QT où la différence des

amplitudes mesurées est de 5 dB. A quelques minutes d'intervalle, cette différence n'est sans doute pas due à une variation de l'absorption non-sélective; on peut plutôt l'attribuer à une différence du coefficient de réflexion, encore meilleur pour la discontinuité QL-QT que pour la région F.

(<sup>1</sup>) Note préliminaire n° 183 du Laboratoire national de Radioélectricité.

(<sup>2</sup>) *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 25, 1929, p. 97.

(<sup>3</sup>) *Physica*, 13, août 1949, p. 608.

(<sup>4</sup>) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2031.

(<sup>5</sup>) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2298.

(<sup>6</sup>) A. H. WAYNICK, *Report of the Physical Society-Conference on the Physics of the Ionosphere*, Cambridge, 1954, p. 1.

(<sup>7</sup>) D. LEPECHINSKY, *J. Atmos. Terr. Phys.*, 8, n° 6, juin 1956, p. 297.

PALÉOVOLCANOLOGIE. — *Les éruptions sous-lacustres d'âge stampien supérieur du plateau de Gergovie*. Note de M. **LOUIS GLANGEAUD**, présentée par M. Paul Fallot.

Le plateau de Gergovie, couronné par deux coulées de basanite d'âge burdigalien (B de la figure), présente sur son flanc oriental le complexe volcanique basaltique du Puy Mardou (A de la figure), comprenant dykes (en noir), sill (en noir), brèches ignées (n° 7) et projections (pépérites : n°s 4 et 6).

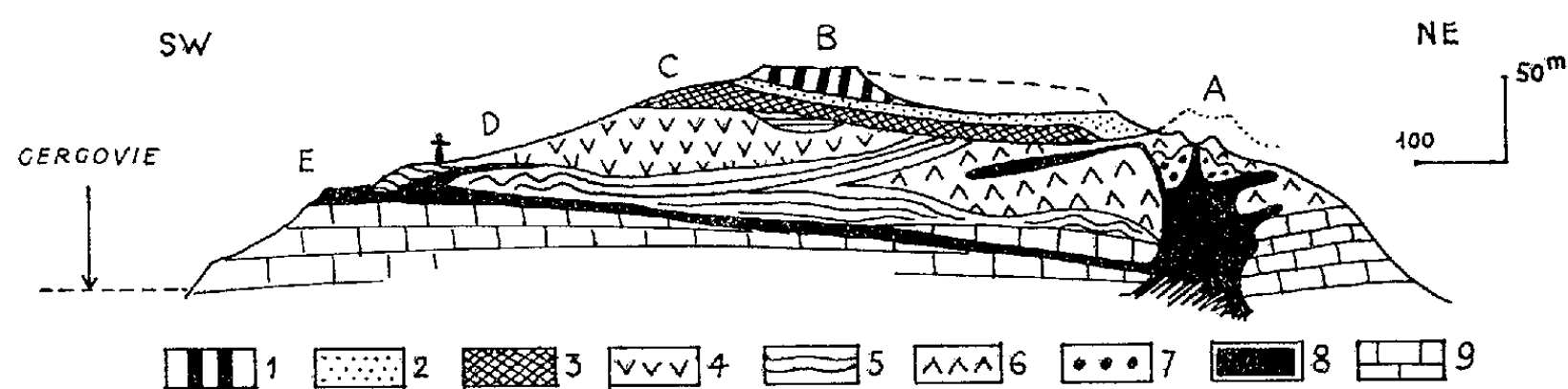
Sur la feuille et notice de Clermont-Ferrand au 1/80 000<sup>e</sup> (<sup>1</sup>) nous avons attribué ce complexe au Stampien, conformément à l'opinion admise, en 1924, par Ph. Glangeaud (<sup>2</sup>) sur l'âge oligocène des pépérites de Crouelle. Ph. Glangeaud avait auparavant (<sup>3</sup>) distingué les coulées et le neck du volcan A, d'un sill inférieur dont il montra l'origine intrusive.

Ultérieurement, M. R. Michel (<sup>4</sup>) établit une chronologie différente. Pour lui, le sill inférieur (E de la figure) et les dykes du Puy Mardou, formés de basalte, étaient d'âge aquitanien. Les pépérites, qu'il attribuait à un magma de trachyte andésite, appartiendraient seules à la phase antérieure d'âge stampien. L'étude paléovolcanologique nous amène à des conclusions différentes. C'est un même magma basaltique à olivine qui a donné tous les éléments volcaniques représentés par les n°s 4, 6, 7 et 8.

*Chronologie des éruptions.* — Sur le flanc oriental de Gergovie, deux séries de tephres sous-lacustres d'un type spécial (pépérites A et D) sont séparées par une couche de calcaires en plaquettes du Stampien (n° 5). Entre le Puy Mardou (A de la figure) et le point D, ces calcaires reposent sur les pépérites du massif A (n° 6) dont ils reprennent les éléments. Les pépérites D (n° 4) formant le flanc méridional du plateau, au Nord du

village de Gergovie, recouvrent ces mêmes calcaires. Les calcaires chattiens, en choux-fleurs (n° 3) et à phryganes, sont postérieurs à toutes ces éruptions stampiennes.

Pendant le Stampien supérieur, deux phases volcaniques distinctes (A et D) sont ainsi séparées par un court repos.



Les rapports de ces deux séries de projection avec les laves confirment et précisent cette chronologie. Le dyke du Puy Mardou (A) situé le plus au Sud, sous le monument de Gergovie, a donné une coulée intercalée dans les pépérites. Cette coulée sous-lacustre et le dyke correspondant sont donc contemporains des pépérites. Les autres dykes sont en relation avec la cheminée A qui présente à sa partie supérieure un neck avec brèches ignées (n° 7).

Les relations du deuxième volcan stampien avec le sill E sont très nettes au voisinage du village de Gergovie. En effet, le sill E se prolonge au point D par une apophyse traversant les calcaires marneux du Stampien. Cette bouche, après avoir émis une petite coulée fragmentée reposant sur ces mêmes calcaires, a fourni ensuite les projections du cône D.

*Dynamisme éruptif.* — L'étude des relations du sill, du neck et des dykes avec les projections pépéritiques permet de reconstituer l'évolution dynamique de ces volcans stampiens A et D. Au début, le magma basaltique, en arrivant au contact des vases sous-lacustres imbibés d'eau, a produit une première explosion phréatique qui créa la cheminée A. Des explosions sous-lacustres de faible énergie donnèrent les pépérites interstratifiés dans les dépôts du lac stampien. Au cours de cette phase, une petite coulée locale, longue d'une centaine de mètres, s'épancha sur les pépérites inférieures déjà formées. Un petit cône volcanique, d'une centaine de mètres, émergea alors dans le lac stampien peu profond. Les bombes de ce cône sub-aérien cimentées au fond du cratère par des venues basaltiques forment les brèches ignées du neck du Puy Mardou.

Si les basaltes fluides s'étaient épanchés sur une surface anhydre, ils auraient donné lieu à un volcanisme d'un type hawaïen ou strombolien. La présence du lac stampien et la nature des vases molles au contact

desquelles arrivaient les basaltes sont responsables de ce type d'éruptions sous-lacustres.

Après cette première phase, les éruptions ayant cessé, il se déposa des calcaires en plaquettes riches en éléments bitumineux. La cheminée du volcan A était alors complètement obturée par les laves consolidées. Lors de la reprise du volcanisme, un sill (E), long de 1 km, prit contact avec le fond lacustre au voisinage du point D. Des phénomènes volcaniques analogues à ceux du volcan A donnèrent la série pépéritique D. Les calcaires chattiens (C), reposent sur les deux séries A et D. Les argiles et sables aquitaniens (n° 2) et les basaltes burdigaliens (n° 1) sont donc nettement postérieurs à tout cet ensemble.

*Evolution des magmas.* — Les analyses publiées par R. Michel <sup>(1)</sup>, p. 38] montrent que le magma basaltique est resté très semblable à lui-même pendant toutes les éruptions stampiennes. La composition (n° 8) du trachy-andésite, citée par cet auteur comme représentant le magma pépéritique, peut être due soit à une erreur d'analyse, soit à des phénomènes de différenciation ou d'endomorphisme purement locaux.

Dans des Notes ultérieures, la chronologie des éruptions d'âge stampien inférieur et moyen de la Limagne sera aussi discutée.

(<sup>1</sup>) L. GLANGEAUD, *Notice de la carte géologique au 1/80 000<sup>e</sup> de Clermont-Ferrand* (3<sup>e</sup> éd.) *Publ. Serv. Carte géol. Fr.*, 1939.

(<sup>2</sup>) *Livre jubilaire Soc. géol. de Belgique*, 1924, p. 87.

(<sup>3</sup>) *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 123, 1909, p. 34.

(<sup>4</sup>) *Mémoires de la Société d'Histoire naturelle d'Auvergne*, n° 5, 1953, p. 1 à 140.

#### Océanographie. — *La détermination des marées au-dessus des fonds océaniques.*

Note de M. **LUCIEN VANTROYS**, présentée par M. Donatien Cot.

L'auteur décrit un modèle analogique, réalisable en laboratoire d'Hydraulique, qui intègre l'équation aux dérivées partielles des ondes et peut permettre de percer l'énigme des marées océaniques en faisant exclusivement appel aux données que sont en mesure de nous fournir Océanographie (bathymétrie), Mécanique céleste (potentiel générateur) et Hydrographie (marée en bordure du plateau continental).

En dehors du plateau continental l'observation « *in situ* » de la marée est inopérante (dénivellations de l'ordre du décimètre par heure, courants de l'ordre du centimètre par seconde, fonds de plusieurs kilomètres, à des centaines de milles des côtes). Et le *calcul direct* à partir des fluctuations du potentiel luni-solaire paraît difficile. Personne n'a encore entrepris d'appliquer numériquement au cas de l'ensemble des océans les méthodes suggérées par Henri Poincaré (méthodes de Fredholm et de Ritz). Aussi les marées océaniques, dont nous connaissons *la cause* (potentiel générateur) et *les effets*



(marées littorales), nous demeurent-elles encore inconnues, malgré diverses tentatives de synthèses des observations qui, poursuivies depuis Whewell et Harris, n'ont conduit jusqu'ici qu'à des résultats conjecturaux et incertains.

Il semble cependant que l'exploitation d'un *modèle hydraulique* réduit pourrait permettre la *détermination effective* des marées océaniques si l'on impose certaines *distorsions* aux échelles de ce modèle dans le but d'*amplifier* l'importance relative du phénomène à mesurer et de tenir compte de la *rotondité* et de la *rotation* de la Terre, avec des *conditions aux limites* qui comporteront une *fluctuation du fond* représentant l'action du potentiel générateur et un *battement des parois* figurant la réaction des mers littorales.

Moyennant certaines approximations, on établit que la composante monochromatique de pulsation  $\sigma$  de la marée dynamique [partie réelle de  $\zeta e^{i\sigma t}$  avec  $\zeta \equiv A(x, y) e^{i\Phi(x, y)}$  (<sup>1</sup>) est liée à la composante correspondante de la marée statique, soit  $\varepsilon \equiv a(x, y) e^{i\varphi(x, y)}$ , par la relation

$$(E) \quad gh \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) (\zeta - \varepsilon) + \frac{\sigma^2 - \gamma^2}{k^2} \zeta = 0,$$

dans laquelle  $g(x, y)$  représente le champ de la pesanteur à la surface terrestre et  $h(x, y)$  la profondeur *au point dont les coordonnées rectangulaires sont  $x, y$  sur une carte conforme* d'échelle  $k(x, y) \equiv k_0 f(x, y)$ ,  $\omega$  étant la vitesse angulaire de la rotation de la Terre, et  $\gamma(x, y) \equiv 2\omega \sin L$ , le facteur dit « de Coriolis » pour la latitude  $L$ .

Sur un modèle hydraulique réduit, construit à l'échelle planimétrique (non uniforme)  $k(x, y)$  en un lieu où la pesanteur est  $g_0$  et exploité avec l'échelle uniforme des pulsations  $(\sigma'/\sigma) = \theta_0^{-1}$ , la dénivellation  $\zeta'$  sera déterminée par l'équation

$$(E') \quad g_0 h' \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) (\zeta' - \varepsilon') + \sigma'^2 \zeta' = 0.$$

On peut identifier (E) et (E'). Il suffit d'adopter pour les profondeurs l'échelle non uniforme  $(h'/h) = k^2 \theta_0^{-2} (g/g_0) [1 - (\gamma^2/\sigma^2)]$ .

Transposé du domaine (E) dans le domaine (E'), le vecteur

$$\vec{V} = \vec{u}(x, y) e^{i\chi(x, y)} + \vec{v}(x, y) e^{i\psi(x, y)}$$

qui définit le courant « nature » (partie réelle de  $\vec{V} e^{i\sigma t}$ ), se trouve figuré par le vecteur  $\vec{V}' = k^{-1} m \theta_0 (g_0/g) [1 + (\gamma/i\sigma) \vec{v} \wedge] \vec{V}_0$ ,  $m(x, y)$  désignant l'échelle  $(\zeta'/\zeta) = (\varepsilon'/\varepsilon)$  à laquelle sont représentées les dénivellations, et l'opérateur géométrique  $\vec{v} \wedge$ , un « verseur droit » dans le plan horizontal.

Corrélativement, le poids spécifique de l'eau de mer étant  $\varpi$ , et la notation  $\bar{N}$  désignant l'imaginaire conjugué du nombre complexe  $N$ , le vecteur  $\vec{\mathcal{Q}} = (1/2) \varpi h (\bar{\zeta} - \varepsilon) \vec{V}$  qui caractérise le transit horizontal de puissance (de



pulsation  $2\sigma$ ) a pour image le vecteur

$$\vec{x}' = km^2 \theta_0^{-1} \frac{1}{1 - \frac{\gamma^2}{\sigma^2}} \frac{g_0}{g} \left[ 1 + \frac{\gamma}{i\sigma} \vec{y} \wedge \right] \vec{x}.$$

La puissance moyenne apportée par l'action du potentiel générateur dans une aire  $S$  limitée par un contour  $(C)$ , sur lequel  $ds$  est l'élément linéaire en un point où la normale unitaire est  $\vec{n}$ , a pour valeur

$$\Re = \iint_S \Re \left( \frac{1}{2} \bar{\varepsilon} i \sigma \zeta \right) dS = \int_{(C)} \Re(\vec{x}) \vec{n} ds,$$

la notation  $\Re(N)$  désignant la partie réelle du nombre complexe  $N$ . Cette puissance se reproduit en similitude sur le modèle à l'échelle  $(\Re'/\Re) = (km)^2 \theta_0^{-1} (g_0/g)$ . Nous aurons une échelle uniforme des transpositions de puissance en attribuant au produit  $km \sqrt{g_0/g}$  une valeur uniforme, c'est-à-dire en choisissant pour l'échelle  $(\zeta'/\zeta)$  la valeur  $m(x, y) \equiv [m_0 f(x, y)]^{-1} \sqrt{g(x, y)/g_0}$ , le choix du facteur uniforme  $m_0$  restant libre. Cette liberté sera mise à profit pour *réaliser sur modèle un rapport  $(\zeta'/h')$  considérablement plus grand (jusqu'à  $10^5$  fois plus grand) que le rapport  $(\zeta/h)$  de la nature*, dont la petitesse a jusqu'ici rendu vaines les mesures *in situ*.

La validité de la représentation est limitée aux zones géographiques où l'échelle des profondeurs  $(h'/h) = k^2 \theta_0^{-2} (g/g_0) / [1 - (\gamma^2/\sigma^2)]$  reste positive : ce qui impose  $|\gamma/\sigma| < 1$  ou  $|L| < |\text{Arc sin}(2\omega/\sigma)|$ . Sur les parallèles critiques de latitudes  $L_c = \pm \text{Arc sin}(2\omega/\sigma)$ , l'échelle des profondeurs deviendrait infiniment grande (conséquence du fait que les frottements ont été négligés). Pour chacune des zones hypercritiques  $|L| > |L_c|$ , le mode de représentation resterait cependant possible avec un modèle *tournant* à la vitesse  $\omega''$  telle que l'on puisse identifier les deux équations :  $gh(\Delta\zeta - \Delta\varepsilon) - [(\gamma^2 - \sigma^2)/k^2]\zeta = 0$  et  $g_0 h''(\Delta\zeta'' - \Delta\varepsilon'') - (4\omega''^2 - \sigma''^2)\zeta'' = 0$ .

Notons que dans l'étude des ondes semi-diurnes les parallèles critiques qui se situent aux pôles ou au voisinage des pôles ( $L_c = \pm 90^\circ$  ou  $\pm 75^\circ$ ) ne semblent pas devoir soulever de difficulté essentielle. Il n'en serait plus de même pour les ondes diurnes ( $L_c = \pm 30^\circ$  ou  $\pm 29^\circ$ ). Quant aux ondes à longue période, l'étude dynamique en serait sans doute vaine, les phénomènes d'inertie devenant négligeables et la marée dynamique se réduisant sensiblement à la marée statique ( $\zeta \neq \varepsilon$ ).

L'impulsion  $\varepsilon'$  mettant en mouvement l'eau du modèle peut être obtenue par une *déformation du fond* (onde « sismique »), ou une *fluctuation de la pression sur la surface libre* (onde « météorologique ». On peut éventuellement inclure dans le terme  $\varepsilon$  à représenter, en plus de la marée statique due au potentiel générateur, l'action estimée de la marée de l'écorce terrestre et de celle de l'atmosphère, et en outre (par un processus d'approximations successives)

l'action due au « bourrelet » liquide que constitue la marée elle-même de l'hydrosphère.

Les conditions à la limite latérale du modèle (image du talus continental) doivent, pour figurer fidèlement les réactions de la marée littorale sur la marée océanique, représenter les *échanges fluctuants de débits* entre mer et océan, qui sont connus par l'observation de la marée (dénivellation et courant) sur le plateau continental. La loi de transformation qui permet de transposer ces débits du domaine (E) au domaine (E') se déduit de la relation explicitée ci-dessus entre le courant  $\vec{V}$  dans la nature et le courant  $\vec{V}'$  sur le modèle.

Notons que les mesures hydrographiques nous fournissent non seulement le courant  $\vec{V}$  à la limite des mers littorales, mais encore la dénivellation correspondante  $\zeta$ , et que du courant  $\vec{V}$  on pourra déduire non seulement la composante normale  $\vec{V}' \cdot \vec{n}'$  définissant le débit latéral à introduire, mais encore la composante tangentielle  $\vec{V}' \cdot \vec{s}'$  : ces données surabondantes constitueront un critère de la fidélité du modèle.

Signalons enfin un aspect *topologique* du problème étudié. L'ordre des connexions du contour des océans se trouve modifié par sa transposition du globe terrestre sur le plan de la carte. Ainsi, en projection de Mercator le raccordement de l'extrémité Est de la carte à l'extrémité Ouest s'imposera. Sur le modèle, le raccordement d'une « coupure » à l'Est de la carte à une « coupure » à l'Ouest représentant la même ligne de la nature pourra être réalisée par une *canalisation en charge* (sans perte de charge sensible) : la propagation des ondes de compression dans l'eau étant presque instantanée à l'échelle des ondes de gravité, on aura pratiquement, et à chaque instant, même débit aux deux extrémités de la conduite.

(<sup>1</sup>) *Courbes cotidales*  $\Phi(x, y) = \text{const.}$  et *courbes d'égale amplitude*  $A(x, y) = \text{const.}$

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de l'intensité lumineuse sur la phyllotaxie des rameaux hypocotylaires de quelques espèces de Linaires*. Note (\*) de M<sup>me</sup> MARGUERITE CHAMPAGNAT, présentée par M. Roger Heim.

La phyllotaxie des rameaux hypocotylaires de Linaires cultivées en milieu conditionné est fortement influencée par l'intensité lumineuse : les verticilles sont toujours plus simples sous 1 300 que sous 4 000 lux sauf chez *L. dalmatica* qui exige la lumière solaire directe pour réaliser des verticilles complexes. Les hypocotylaires de *L. striata* se comportent différemment de ses épicotyles.

Dans une Note précédente (<sup>1</sup>), j'ai montré que l'intensité lumineuse faisait varier beaucoup la phyllotaxie des *épicotyles* de Linaires.

1° Les *L. striata* et *bipartita* possèdent en lumière faible des feuilles

opposées et décussées. Elles multiplient au contraire leurs hélices foliaires lorsqu'on les cultive sous une lumière intense.

2° Les espèces du groupe morphologique de *L. supina* qui ont dans la nature des feuilles verticillées par 3 à 6 conservent cette phyllotaxie sous un éclairage puissant mais, en lumière faible, le nombre moyen des feuilles sur un verticille diminue et l'on aboutit même à la décussation.

3° D'autres espèces enfin conservent deux hélices foliaires quelles que soient les conditions de milieu.

Il m'a semblé intéressant de rechercher comment réagissent les rameaux hypocotylaires à des variations de l'intensité de l'éclairement. On peut se demander en effet :

1° si des variations sont possibles et, dans l'affirmative, si leur sens sera le même que celui observé sur les épicotyles;

2° surtout si les espèces du dernier groupe continueront à montrer une phyllotaxie stable.

Dans ce but nous avons cultivé les *Linaria bipartita* Willd., *Broussonnetii* Chav., *chalepensis* Mill., *dalmatica* Mill., *reticulata* Desf., *supina* Desf., *striata* D. C. *triphylla* L. dans des conditions bien définies : température réglée à  $20^{\circ} \pm 1$ ; humidité relative variant entre 72 et 80 %; éclairement de 16 h donné par des tubes luminescents commerciaux, type « blanc de luxe ». Sur un lot de plantules l'intensité était réglée à 1300 lux environ; sur l'autre à 4 000 lux.

*Influence de l'intensité lumineuse sur la phyllotaxie des rameaux hypocotylaires de quelques espèces de Linaires.*

Plantes cultivées sous 4 000 lux (L) ou sous 1 300 lux (\*).

Espèces étudiées :	Nombre (*) de pousses montrant sur le troisième verticille (**) des feuilles groupées par									
	2.		3.		4.		5.		6.	
	L.	l.	L.	l.	L.	l.	L.	l.	L.	l.
<i>L. triphylla</i> .....	6	25	94	75	0	0	0	0	0	0
<i>L. dalmatica</i> .....	57	55	43	45	0	0	0	0	0	0
<i>L. chalepensis</i> .....	7	41	93	59	0	0	0	0	0	0
<i>L. reticulata</i> .....	9	23	80	73	11	4	0	0	0	0
<i>L. bipartita</i> .....	9	87	38	13	53	0	0	0	0	0
<i>L. striata</i> .....	1	8	28	46	58	43	13	3	0	0
<i>L. supina</i> .....	1	11	6	12	71	72	21	5	1	0
<i>L. Broussonnetii</i> .....	0	8	0	15	50	63	47	11	3	3

(\*) Les résultats sont exprimés en pourcentage. Le calcul est fait, dans tous les cas, sur un nombre d'observations compris entre 150 et 500.

(\*\*) Tous les verticilles, jusqu'au septième, ont été étudiés. Les variations observées sont faibles. Pour simplifier nous citons seulement les chiffres obtenus pour le troisième verticille.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessus. On voit :

1° Qu'ils confirment en tous points la règle générale établie d'après le comportement des épicotyles : statistiquement le nombre de feuilles par verticille est plus grand lorsque la lumière est plus intense : par exemple, 87 % des rameaux ont des feuilles opposées et décussées sur le *L. bipartita* à 1300 lux contre 9 % seulement à 4 000 lux. (Pour les épicotyles les chiffres étaient respectivement 90 et 10 %). De même sur le *L. supina*, 23 % des tiges ont deux ou trois hélices foliaires sous éclairage faible alors que 7 % seulement entrent dans ce groupe sous 4 000 lux ;

2° Que la multiplicité des phyllotaxies observables permet la mise en évidence de nouvelles différences de sensibilité aux influences du milieu : les *L. reticulata*, *chalepensis* et *triphylla*, dont les épicotyles gardaient toujours deux hélices foliaires, montrent sur leurs hypocotylaires une intéressante variation. Par exemple 25 % des pousses hypocotylaires de *L. triphylla* présentent deux hélices foliaires contre 6 % seulement en lumière forte ; pour *L. chalepensis* ces chiffres sont respectivement 41 et 7 % ; pour *L. reticulata* 23 et 9 % ;

3° Que le *L. dalmatica* se singularise par une absence apparente de réaction. Cela est certainement dû à ce que 4 000 lux ne représentent pas pour cette espèce une intensité lumineuse suffisante. Dans la nature (cultures au Jardin botanique de Strasbourg ou à la Faculté des Sciences de Clermont) on observe en effet 80 % environ de rameaux hypocotylaires à feuilles verticillées par 3 au lieu des 43 % notés sous éclairage artificiel ;

4° Un problème particulier est posé par la comparaison des *L. bipartita* et *striata* : l'étude des épicotyles avait montré chez cette dernière espèce la conservation, sous lumière forte, d'une proportion élevée de tiges décussées donc, semblait-il, une exigence de lumière pour la multiplication des hélices, plus élevée que chez le *L. bipartita*. Les rameaux hypocotylaires, au contraire, montrent, même en lumière faible, une multiplication d'hélices foliaires très forte chez le *L. striata*. Ce fait indique une tendance exceptionnellement grande de ces pousses à former de nouveaux centres générateurs de feuilles. A quelle propriété biologique du *L. striata* faut-il attribuer ce comportement spécial des hypocotylaires ? C'est ce que doivent rechercher des expériences ultérieures.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2979.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les obstacles à la germination chez Zilla macroptera*  
Coss. Note de M. **PAUL BINET**, présentée par M. Raoul Combes.

Les graines de *Zilla macroptera*, enfermées dans les silicules indéhiscentes, germent difficilement. Le péricarpe est très résistant. Il contient des inhibiteurs de germination. Recouvert d'un film d'eau, il ralentit les échanges gazeux entre les graines et le milieu extérieur. Quelques graines présentent une dormance d'origine tégumentaire.

Lorsqu'on sème les silicules indéhiscentes de *Zilla macroptera* (Crucifère saharienne) dans un sol, dans des conditions réputées favorables à la germination, la levée est en général très mauvaise. On peut vérifier :

— en disséquant les semences utilisées, qu'il existe peu de fruits dépourvus de graines bien constituées;

— en expérimentant avec des graines retirées des fruits, placées sur du papier filtre humide, à température constante, que la germination de ces graines est possible entre 4 et 38°.

Par conséquent, la mauvaise germination constatée lors des semis de fruits entiers n'est pas due au fait que nous avons employé des semences vides ou placées dans des conditions thermiques défavorables à la germination. Par contre, on peut montrer que :

1° Il existe dans le péricarpe des silicules de *Zilla* un (ou plusieurs) inhibiteur de germination, hydrosoluble. En effet, si l'on plonge dans de l'eau ordinaire, à la température ambiante, 100 graines de *Zilla*, retirées des fruits, 90 % des graines sont germées après 3 jours; par contre, la même expérience faite en immergeant dans de l'eau en même temps que les 100 graines, des morceaux de péricarpe ou des fruits entiers de *Zilla*, le pourcentage de la germination atteint à peine 50 après 8 jours. Le résultat est identique, si on plonge les graines dans de l'eau qui a été au contact de fruits de *Zilla* pendant 24 h.

La pression osmotique de la décoction de fruits de *Zilla* ainsi obtenue est de 0,72 atm. Elle ne peut expliquer l'inhibition de la germination car pour obtenir un pourcentage de germination voisin de 50 après 8 jours d'expérience, il faut plonger les graines dans une solution de saccharose dont la pression osmotique est au moins égale à 9,8 atm.

Le pH de la décoction est égal à 5,5. Or, on peut montrer, en utilisant des tampons pH formés par des mélanges de phosphates monopotassique et disodique, que la germination des graines de *Zilla* est d'autant plus mauvaise que le pH est plus élevé. Cependant, même plongées dans du tampon pH 9,18, les graines germent encore mieux que dans la décoction.

Les substances hydrosolubles qui diffusent du péricarpe de *Zilla* agissent donc sur la germination par leur nature chimique. Cette inhibition n'est pas spécifique. Elle a été observée en plongeant dans de la décoction de fruits de *Zilla* des graines de Cresson alénois, *Veronica anagallis*, Pois, *Moricandia arvensis* et *Anastatica hierochuntica* et des semences de Blé;

2° Le découpage d'une petite ouverture dans les fruits de *Zilla* améliore très fortement la germination des graines demeurées dans les fruits. Alors qu'aucune graine ne germe dans des fruits non ouverts plongés dans de l'eau renouvelée tous les jours pour éliminer les inhibiteurs de germination et aérée, dans les mêmes conditions, 88 % des graines germent dans les fruits dont on a découpé la base afin de mettre à nu l'extrémité des graines.

L'ouverture des fruits du côté du sommet, c'est-à-dire en face du micropyle des graines, est beaucoup moins efficace (14 à 38 % de germination), sans doute, comme le montrent des coupes transversales pratiquées dans les silicules, parce que les lignes de déhiscence n'existent qu'à l'état rudimentaire et que la sclérification est maximum à ce niveau.

La scarification chimique du péricarpe est efficace si on plonge des fruits secs dans de l'acide sulfurique concentré pendant 6 à 12 h ou des fruits secs ou mieux, humidifiés, dans de l'eau oxygénée à 110 vol pendant 3 h;

3° Le mécanisme d'action de la suppression, de la destruction ou du ramollissement plus ou moins complet du péricarpe réside dans la disparition d'une barrière résistante s'opposant à l'expansion des graines en voie de germination. En effet, le péricarpe n'empêche pas :

— l'hydratation normale des graines enfermées dans les fruits, comme on peut le constater en pesant des graines nues plongées dans de l'eau et des graines enfermées dans les fruits immergés également dans de l'eau pendant 2 jours;

— les échanges gazeux respiratoires des graines. En effet :

a. l'absorption d'oxygène et le dégagement de gaz carbonique par un fruit humide contenant deux graines sont égaux à la somme des échanges gazeux respiratoires de deux graines nues et imbibées et de morceaux de péricarpe dont le poids équivaut à celui du péricarpe du fruit entier;

b. si un récipient contenant de l'oxygène ou du gaz carbonique purs est séparé d'un récipient rempli d'air par un morceau de péricarpe sec ou humide, la composition des 2 atm est équilibrée après 24 à 48 h. Ceci n'a lieu que si l'on a eu soin d'essuyer le péricarpe s'il s'agit d'un morceau préalablement humidifié. Une mince couche d'eau stagnant en surface du péricarpe réduit en effet, très fortement, les échanges gazeux.

4° 10 % environ des graines de *Zilla* ne germent pas, même si elles sont extraites des fruits et placées dans des conditions optimum de germination. Parmi ces graines, quelques-unes germent si l'on enlève leurs téguments. Elles présentent donc une dormance d'origine tégumentaire.

Ainsi, si la germination des semences de *Zilla* présente de grosses difficultés dans les conditions normales de germination, c'est que :

— le péricarpe offre une grande résistance et empêche l'expansion des embryons;

— des inhibiteurs de germination diffusent du péricarpe;

— un certain nombre de graines présentent une dormance d'origine tégumentaire.

Notons enfin que si de l'eau stagne en surface des fruits, les échanges gazeux à travers le péricarpe sont très réduits et, par conséquent, les graines enfermées dans le fruit sont en milieu asphyxique.

Tous ces caractères impliquent que dans la nature pour qu'il y ait germination il faudra que :

- le péricarpe soit détruit ou ramolli;
- les inhibiteurs de germination soient éliminés ou neutralisés;
- le sol soit bien aéré;
- les conditions de température soient optima afin que les embryons soient suffisamment robustes pour rompre la résistance du péricarpe encore présent;
- les téguments des graines dormantes soient détruits ou que la dormance soit levée préalablement.

CYTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Réactions provoquées par l'injection de lipides divers dans le canal médullaire de Ricin*. Note (\*) de M. MICHEL BERNFELD, présentée par M. Roger Heim.

Des graisses diverses entraînent, par injections dans le canal médullaire de la tige de Ricin, des verrucosités à la surface de la plante. La saponification des graisses actives fait disparaître cet effet; la fraction insaponifiable conserve cependant une certaine activité. Des recherches doivent être poursuivies sur le rôle propre des glycérides.

Nous avons signalé que des lipides d'origine humaine injectés dans le canal médullaire creux de tiges de Ricin (var. *Ricinus sanguineus*) provoquent la formation de verrucosités qui se développent rapidement à la surface du végétal à la suite d'une hyperplasie intense du parenchyme cortical (<sup>1</sup>).

Nous avons expérimenté dans les mêmes conditions un certain nombre de graisses humaines, animales et végétales.

Toutes les graisses ne sont pas également actives; un certain nombre même est sans effet sur le parenchyme cortical.

Les résultats ont été groupés dans le tableau suivant.

Certaines substances expérimentées, qui n'induisent pas la formation de verrucosités, agissent cependant sur divers tissus du végétal, déterminant de faibles hyperplasies diffuses : soit de la moelle (huile de coton, beurre de palmiste), soit du parenchyme vasculaire (huile de lin, beurre de palmiste), soit du collenchyme et de l'épiderme (beurre de palmiste), soit enfin des hyperplasies limitées à l'assise sous-épidermique (huile de palme).

La dilution des graisses actives à poids égal dans la lanoline pure n'entraîne aucune modification dans la formation des verrucosités; par contre, si le mélange dépasse 50 % de lanoline, le nombre de verrucosités diminue, et s'il atteint 75-80 %, on ne constate plus de réaction du végétal.



Cet effet résulte d'un ralentissement de la pénétration de la graisse active, en raison de la très faible mobilité de la lanoline lorsque celle-ci, utilisée comme vecteur, ne contient qu'une minime quantité d'huile. La lanoline pure, ou même hydratée, ne pénètre pas dans les tissus végétaux.

Verrucosités nombreuses.	Verrucosités peu nombreuses.	Pas de verrucosités.
Graisse pigmentée de sein cancéreux, prélevée autour de la tumeur, extraite par éther de pétrole, benzène, ou même par compression	Graisses peu pigmentées provenant de seins cancéreux (extractions éther de pétrole, benzène)	Graisse peu pigmentée de seins cancéreux extraite par éther de pétrole
Graisses pigmentées extraites du nodule tumoral de seins cancéreux obtenues par les mêmes procédés	Insaponifiable de graisse humaine active reprise dans l'huile de coton	Acides gras de graisse humaine active
Graisses pigmentées provenant de seins normaux et de pannicules abdominaux (opérations de chirurgie esthétique) extraites de même façon.	Huile d'olive	Lanoline
Huile de pied de bœuf		Huile de foie de morue
Huile de colza		Huile de Requin d'Argentine
Huile d'arachide		Huile de palme
Huile d'amandes douces		Huile de ricin
		Huile de lin
		Huile d'Aleurites montana
		Huile de coton
		Beurre de palmiste
		Huile de paraffine

La quantité de graisse injectée joue un rôle important : de petites quantités, ne remplissant que la base du canal médullaire au niveau de chaque entre-nœud, ne permettent d'obtenir que peu de verrucosités; le nombre de celles-ci est proportionnel à la quantité de graisse injectée et au pouvoir de diffusion de cette graisse au travers des tissus végétaux.

Le fractionnement des graisses actives permet de constater que les acides gras n'induisent pas de verrucosités. Par contre, les insaponifiables de ces mêmes graisses repris par de l'huile de coton normalement inactive, déterminent des verrucosités peu nombreuses et cependant caractéristiques.

Ces résultats ne nous autorisent pas à affirmer que la substance responsable de l'hyperplasie corticale et de la formation des verrucosités se trouve uniquement dans la fraction insaponifiable. En effet, la concentration des insaponifiables repris par l'huile de coton, très élevée dans le cadre de nos expériences, aurait dû, si les insaponifiables étaient seuls à l'origine de ces formations, faire apparaître des verrucosités en nombre considérable. Il n'en a rien été.



Il est donc possible que la production de verrucosités soit liée à la fois à une substance figurant dans la fraction insaponifiable et à la présence de certains glycérides. Seule une expérimentation avec des glycérides purs pourrait permettre de lever cette hypothèse.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3164.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Relations entre l'ergastoplasme et l'appareil vacuolaire.*

Note (\*) de M. **ROGER BUVAT**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les vacuoles des cellules végétales sont étroitement apparentées aux cavités de l'ergastoplasme, dont elles constituent des dilatations particulièrement différenciées.

Nous avons montré précédemment (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>) que les cellules végétales présentent des infrastructures cytoplasmiques identiques à celles qui sont désignées dans les cellules animales par les termes d'appareil de Golgi et d'ergastoplasme (ou reticulum endoplasmique).

Le cytoplasme végétal se distingue pourtant de celui des animaux par l'ampleur de l'hydratation qu'il subit lors de la différenciation cellulaire. Cette hydratation détermine l'énorme développement des vacuoles, caractère cytologique propre aux plantes. Il était donc naturel de se demander quel pouvait être le comportement des infrastructures précédentes au cours de l'hydratation des cellules en voie de différenciation et si les vacuoles, enclaves cytoplasmiques hydrophiles, n'auraient pas des rapports d'origine avec ces structures.

Pour cela nous avons examiné l'aspect des vacuoles et du cytoplasme dans les types cellulaires suivants : cellules méristématiques et cellules en cours de différenciation des racines d'*Allium cepa* et de *Triticum vulgare*; cellules méristématiques et cellules à grandes vacuoles de l'extrémité des tiges de *Chrysanthemum segetum*.

Un premier fait important à cet égard a été dégagé par M<sup>me</sup> A. Lance (<sup>3</sup>) qui a reconnu que des formations golgiennes et des travées ergastoplasmiques semblables à celles que l'on observe dans les cellules méristématiques se retrouvent, apparemment inchangées, dans le cytoplasme des cellules à grandes vacuoles.

Dans les unes et les autres cellules, les systèmes de Golgi émettent des ampoules à contour osmophile qui ressemblent à de petites vacuoles (*fig. 5, r*). Ces faits ont été bien observés, dans les cellules animales, notamment par P.-P. Grassé et coll. (<sup>4</sup>) et par M<sup>me</sup> Noirot (<sup>5</sup>) qui se sont montrés très réservés sur leur interprétation. De notre côté nous n'avons aucun indice d'hypertrophie de ces ampoules en vacuoles volumineuses dans les

PLANCHE I.

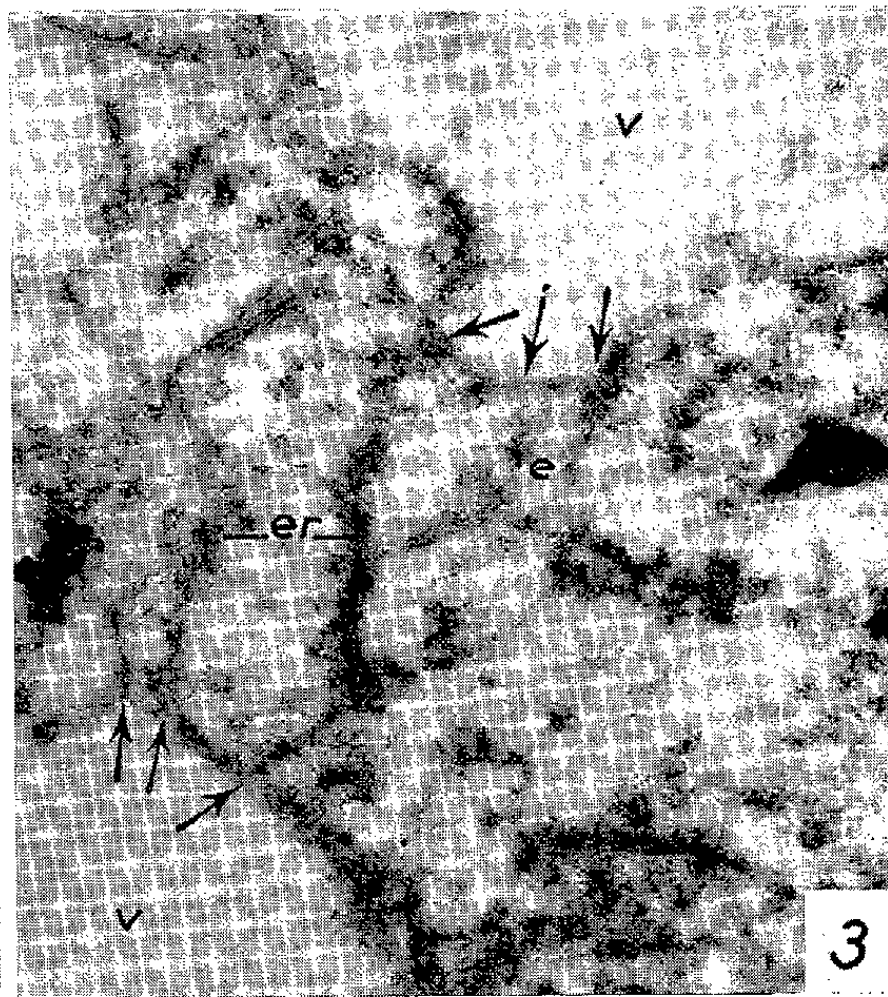
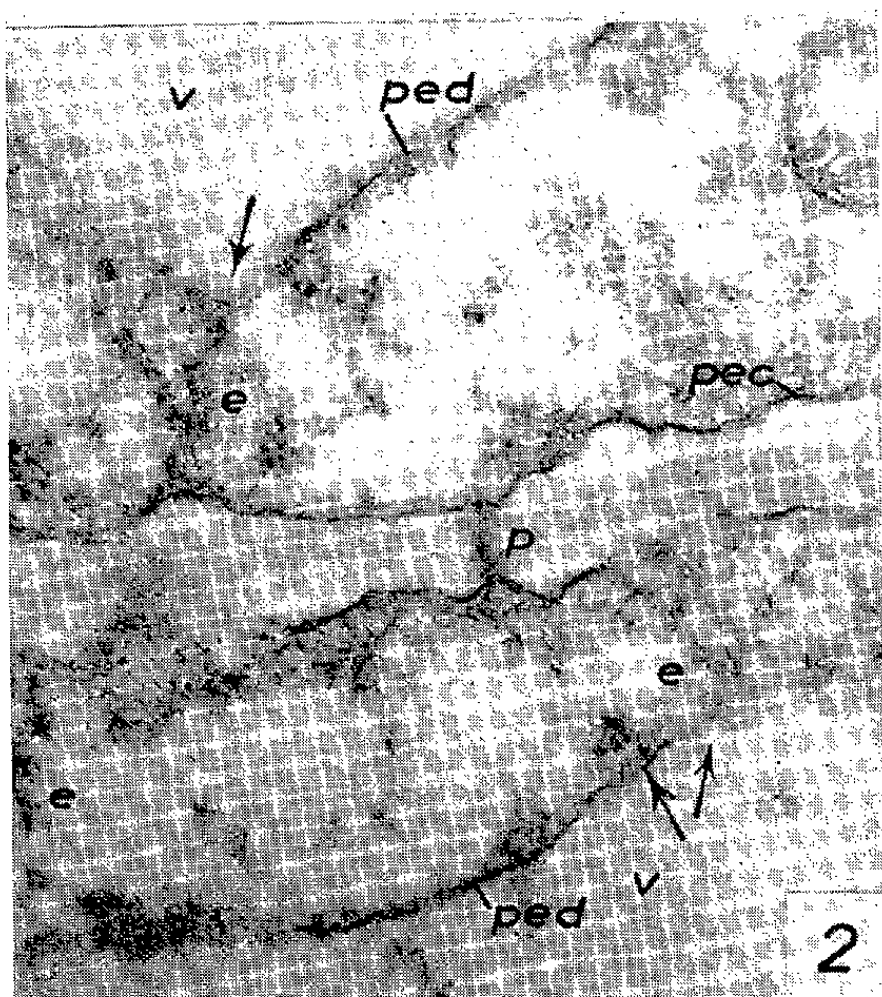
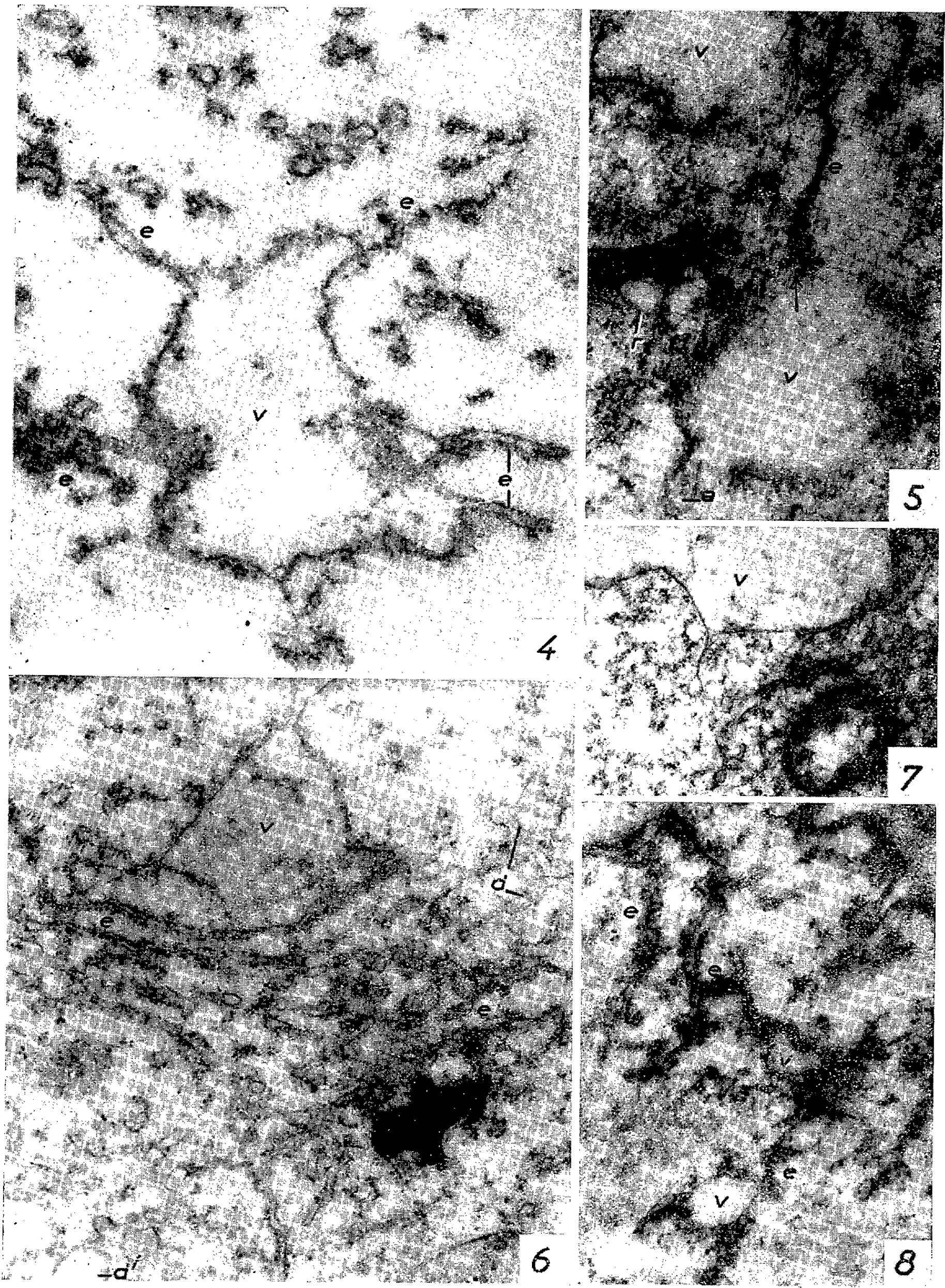




PLANCHE II.



cellules végétales. Leur signification et leur devenir demeurent un sujet de conjectures et d'étude.

Au contraire, en examinant un grand nombre de figures électronographiques, nous nous sommes convaincu de la nature ergastoplasmique des plus grandes vacuoles végétales. Le parcours et l'orientation des cavités ergastoplasmiques sont en effet très suggestifs (*fig. 2, 3, e*). Alors que ces cavités forment des stries concentriques ou parallèles qui longent les mitochondries et les plastes où s'appliquent à leur surface, des ramifications de l'ergastoplasme se dirigent plus ou moins perpendiculairement vers trois constituants essentiels avec lesquels elles s'anastomosent : 1° La pellicule ectoplasmique, où elles aboutissent souvent, mais non exclusivement, en face des plasmodesmes, comme nous l'avons montré récemment (<sup>6</sup>); 2° la membrane nucléaire et 3° la « pellicule endoplasmique », qui limite les vacuoles (*fig. 1 à 4*).

Il est assez rare que les sections ultrafines présentent en profil parfait l'embouchure des travées de l'ergastoplasme dans les vacuoles les plus grandes, c'est pourtant le cas de la figure 1 (flèches), mais la fréquence des orientations permet de s'assurer de la valeur générale de ces figures exceptionnelles (*fig. 2, 3, 4*).

De plus, les vacuoles moins hypertrophiées montrent assez souvent des prolongements ergastoplasmiques indiscutables (*fig. 4, e; fig. 7*). Enfin, dans les cellules méristématiques, des dilatations, encore peu volumineuses, laissent reconnaître aisément la naissance et le début de développement de vacuoles, à contenu relativement concentré, à partir du reticulum endoplasmique (*fig. 5, v; fig. 6, d v; fig. 8, v*).

L'appareil vacuolaire classique des cellules végétales forme donc un système de réservoirs, intercalés dans le réseau des cavités de l'ergastoplasme, lui-même assurant une continuité entre la pellicule ectoplasmique et la membrane nucléaire.

#### EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — *Chrysanthemum segetum*. Fragment de cellule médullaire à grandes vacuoles, montrant un chloroplaste déjà développé et deux bords vacuolaires *v* où l'on voit que des travées de l'ergastoplasme *e* débouchent dans la vacuole, aux lieux marqués d'une flèche. ( $\times 48\ 000$ .)

Fig. 2. — Id. Deux profils de films cytoplasmiques pariétaux, de part et d'autre d'une membrane où se trouve un plasmodesme *p*; *pec*, pellicule ectoplasmique; *ped*, pellicule endoplasmique limitant la vacuole; *e*, travées d'ergastoplasme reliant les deux pellicules, et débouchant dans les vacuoles aux lieux marqués d'une flèche. ( $\times 52\ 500$ .)

Fig. 3. — *Allium cepa*. Cellules radiculaires en cours de différenciation. Canalicules ou saccules ergastoplasmiques *e* débouchant dans les vacuoles *v* (flèches) ou reliant deux vacuoles à travers le cytoplasme (en *er.*) ( $\times 38\ 000$ .)

Fig. 4. — *Chrysanthemum segetum*. Cytoplasme déjà très hydraté dont la préparation n'a conservé, en ce lieu, que les membranes de l'ergastoplasme *e* et d'une vacuole *v*. Cette dernière communique nettement avec plusieurs tractus ergastoplasmiques. ( $\times 66\ 000$ .)

Fig. 5. — *Allium cepa*. Cellule radiculaire encore méristématique. On y voit deux jeunes vacuoles *v*, celle

du bas est nettement en continuité avec le saccule ergastoplasmique *e* situé au-dessus d'elle et dont elle paraît être une dilatation. L'extrémité inférieure porte de plus un prolongement en ampoule *a*. A gauche, extrémité d'un dictyosome dont le saccule inférieur différencie un renflement caractéristique *r*. La figure suggère d'ailleurs des possibilités de rapports entre ce renflement et l'ergastoplasme. ( $\times 52\,500$ .)

Fig. 6. — *Allium cepa*. Cytoplasme méristématique avec saccules ergastoplasmiques parallèles montrant de fréquentes dilatations qui affectent les lieux les plus pauvres en « grains de Palade ». Au bas et à droite de la figure, des dilatations plus accentuées *d* suggèrent la naissance de petites vacuoles, mais, au haut, l'ergastoplasme a produit une vésicule *v* munie de prolongements significatifs, très semblable aux vacuoles plus grandes des figures précédentes. ( $\times 38\,000$ ).

Fig. 7. — Id. Autre exemple de contour vacuolaire *v* présentant, vers le bas, le vestige de l'origine ergastoplasmique. ( $\times 30\,000$ ).

Fig. 8. — *Triticum vulgare*. Fragment de cellule de méristème racinaire où l'on voit l'ergastoplasme *e* émettre des renflements vésiculeux *v*. Il est vraisemblable que le gonflement de ces structures produit l'appareil réticulé que le Rouge neutre colore dans ces mêmes cellules. ( $\times 52\,500$ ).

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1401.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1532.

(<sup>3</sup>) *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 352.

(<sup>4</sup>) P.-P. GRASSÉ, N. CARASSO et P. FAVARD, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 11<sup>e</sup> série, 1956, p. 339-380.

(<sup>5</sup>) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2847.

(<sup>6</sup>) *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 198.

(Laboratoire de Botanique, École normale supérieure  
et Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, CNRS, Paris.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'infrastructure des cellules apicales de Chrysanthemum segetum* L. (*Composées*). Note (\*) de M<sup>me</sup> ARLETTE LANCE, présentée par M. Pierre P. Grassé.

L'étude, au microscope électronique, de méristèmes apicaux de *Chrysanthemum segetum*, révèle la présence de l'appareil de Golgi et de l'ergastoplasme (récemment identifiés par Buvat) tant dans les cellules méristématiques que dans les cellules à grandes vacuoles différenciées. Des proplastides sont reconnaissables dans les zones les plus différenciées de l'Apex.

L'utilisation du microscope électronique nous a permis de préciser les infrastructures de divers constituants des cellules de méristèmes végétatifs de *Chrysanthemum segetum* dont nous avons fait préalablement l'étude cytologique au microscope optique.

Dans les primordiums foliaires et les régions organogènes les plus différenciées du méristème, les aires cytoplasmiques étroites, comprises entre la membrane et le noyau, montrent des mitochondries sphériques ou ovoïdes (diamètre 0,35  $\mu$ ), entourées d'une membrane double de 35 Å d'épaisseur et pourvues de lamelles sinueuses, souvent longitudinales (*fig. 1 a* et *1 b*). Près d'elles se trouvent des chondriocontes, éléments de plus grande taille, mais de même structure (*fig. 1 c*). Leur forme suggère qu'ils sont hétérogènes et résultent de l'association de mitochondries préexistantes et non d'un allongement.



Le cytoplasme renferme encore d'autres organites à peine plus gros que les mitochondries ( $0,4 \mu$ , *fig. 1 c*;  $0,5 \mu$  sur  $1 \mu$ , *fig. 2 a* et *2 b*); ils sont, eux aussi, entourés d'une membrane double d'une quarantaine d'Å d'épaisseur d'où partent, vers l'intérieur, seulement de rares crêtes véritables, mais surtout des sortes de tubules ou de vésicules souvent anastomosées entre elles; des granules osmiophiles, vraisemblablement lipidiques y sont parfois identifiables. Ce sont les proplastides décrits par les auteurs; mais, jusqu'à ce jour, nous n'avons pas pu y mettre en évidence de « granum primaire ».

On reconnaît aussi l'appareil de Golgi (*fig. 1 a* et *1 b*) formé par l'empilement très serré de plusieurs saccules aplatis à fine membrane fortement osmiophile et renflée sur leur pourtour. L'intérieur des saccules dont l'épaisseur ne dépasse jamais  $35 \text{ Å}$  est occupé par une substance très claire. Dans le cytoplasme environnant (*fig. 1 a*), des vésicules isolées (vi) de diamètre voisin de  $200 \text{ Å}$  constituent, soit les saccules terminales d'autres formations golgiennes situées en dehors du plan de la coupe, soit des éléments osmiophiles émis par le dictyosome présent, comme l'ont montré P. Grasse et Coll (<sup>1</sup>) dans l'*Helix pomatia*.

Disséminés dans le cytoplasme, longeant la membrane cellulaire ou groupés autour du noyau (*fig. 3*), d'autres systèmes lamellaires se voient fréquemment. Leurs profils se présentent également comme des filaments doubles mais beaucoup plus épais et plus longs. L'écartement des deux lamelles formant une unité est de l'ordre de  $70 \text{ Å}$ . L'empilement de ces unités fondamentales est rare chez *Chrysanthemum segetum* et, même lorsqu'il existe des systèmes de ce genre à l'état groupé, l'écartement de chacune des unités est important ( $300 \text{ Å}$ ) ce qui ne permet pas de confusion avec les formations golgiennes. Certains de ces éléments filamenteux sont extérieurement bordés par des granules sombres : les grains de Palade; les filaments qui les portent constituent donc le reticulum endoplasmique ou ergastoplasme. Il semble que les parties dépourvues de grains soient aussi ergastoplasmiques, de même que certaines vésicules arrondies de forte taille (diamètre  $70 \text{ Å}$ ), avec ou sans grains.

Les vacuoles, peu nombreuses et petites, sont bordées d'une fine membrane (*fig. 1 b*); elles portent souvent des appendices irréguliers formant des dilatations secondaires qui se dirigent dans le cytoplasme. La substance cytoplasmique fondamentale, peu hydratée, entourant toutes ces structures est très riche en « grains de Palade ».

Dans toutes les cellules, le noyau est bordé d'une membrane double ( $170 \text{ Å}$  d'épaisseur) percée de pores de  $180 \text{ Å}$  de diamètre (*fig. 4 p*).

Dans le méristème médullaire et la moelle, cellules à grandes vacuoles, l'appareil de Golgi et le reticulum endoplasmique sont des plus nets (*fig. 5*)

car le cytoplasme qui les entoure, dès lors hydraté, est beaucoup moins dense et masque moins les structures. *Les formations golgiennes sont d'apparence et de taille absolument identiques à celles signalées dans les zones les plus différenciées ce qui prouve que le dictyosome n'est pas affecté par l'hydratation de la substance cytoplasmique fondamentale.*

Les figures 6 a et 6 b témoignent des rapports étroits qui existent entre l'ergastoplasme et la membrane nucléaire, d'une part, entre l'ergastoplasme et la membrane cellulaire, d'autre part. Le chondriome est toujours représenté par des mitochondries et des chondriocentes identiques à ceux précédemment décrits, mais les plastes, en devenant chlorophylliens, ont grandi et ont subi une évolution rapide dont les étapes essentielles sont les suivantes :

1° différenciation dans leur substance fondamentale de quelques lamelles formant des aires membraneuses qui peuvent parfois s'étendre sur toute la longueur du plaste;

2° apparition de quelques granums véritables formés par l'empilement d'un nombre restreint (2 ou 3) de disques, nés d'épaississements localisés et de la multiplication des membranes précédentes et comprenant chacun deux membranes de 60 Å d'épaisseur;

3° augmentation du nombre des granums, puis de celui des disques, à l'intérieur même de chaque granum;

4° dépôt d'amidon souvent précoce, à l'extérieur des granums; ce dépôt paraît alors inhiber l'augmentation du nombre et de l'épaisseur de ces derniers. Les plastes de la moelle de *Chrysanthemum segetum* ne montrent, en effet, jamais de structures lamellaires aussi développées que ceux des feuilles d'*Aspidistra elatior* étudiées par Steinmann et Sjöstrand <sup>(2)</sup>. Mais nous avons pourtant reconnu, comme ces auteurs et conformément aux observations ultérieures de M. Lefort <sup>(3)</sup>, que les lamelles plus fines et plus claires du stroma (fig. 4) assurent la liaison entre les divers granums, le mode de relation entre les disques et les lamelles du stroma dépendant de l'espèce étudiée.

*En résumé*, l'appareil de Golgi et l'ergastoplasme existent de façon constante et côte à côte, tant dans les zones les plus différenciées que dans les régions moins méristématiques. On voit, dans les parties les plus différenciées du méristème, à côté des chondriosomes nettement reconnaissables pour tels, des éléments précurseurs de plastes, de structure un peu différente et de plus grande taille. Ils représentent bien une lignée d'organites de structure primordiale et de constitution chimique apparentée à celle des chondriosomes, mais reconnaissable, par les infrastructures, dès l'état méristématique et génétiquement indépendante de celle des mitochondries.



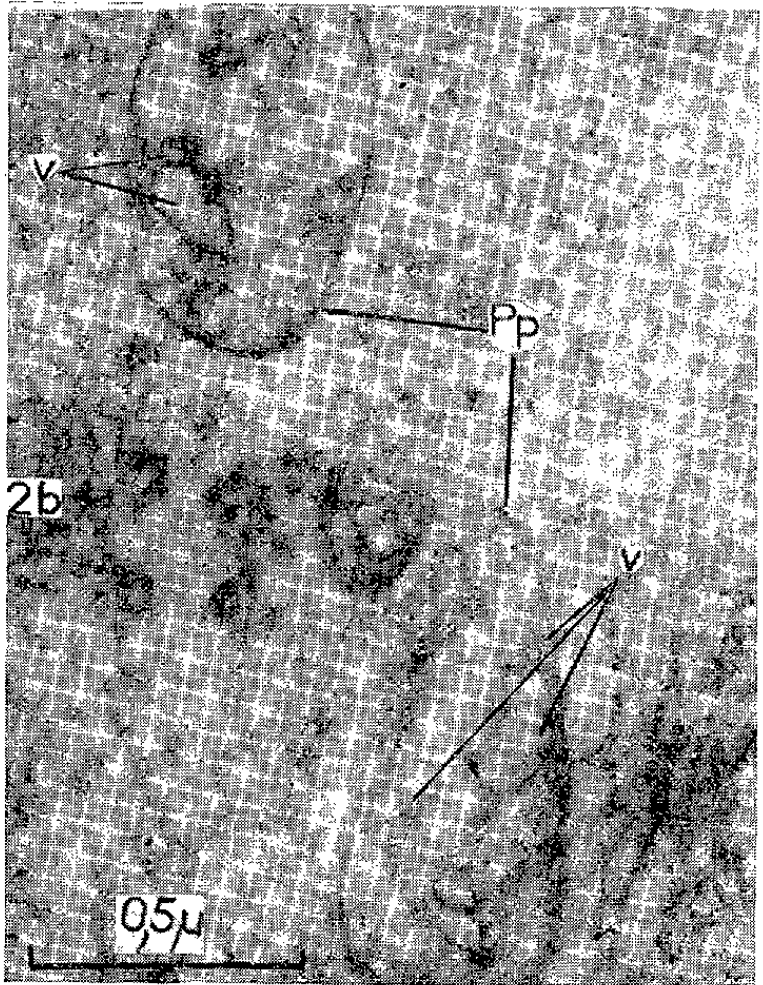
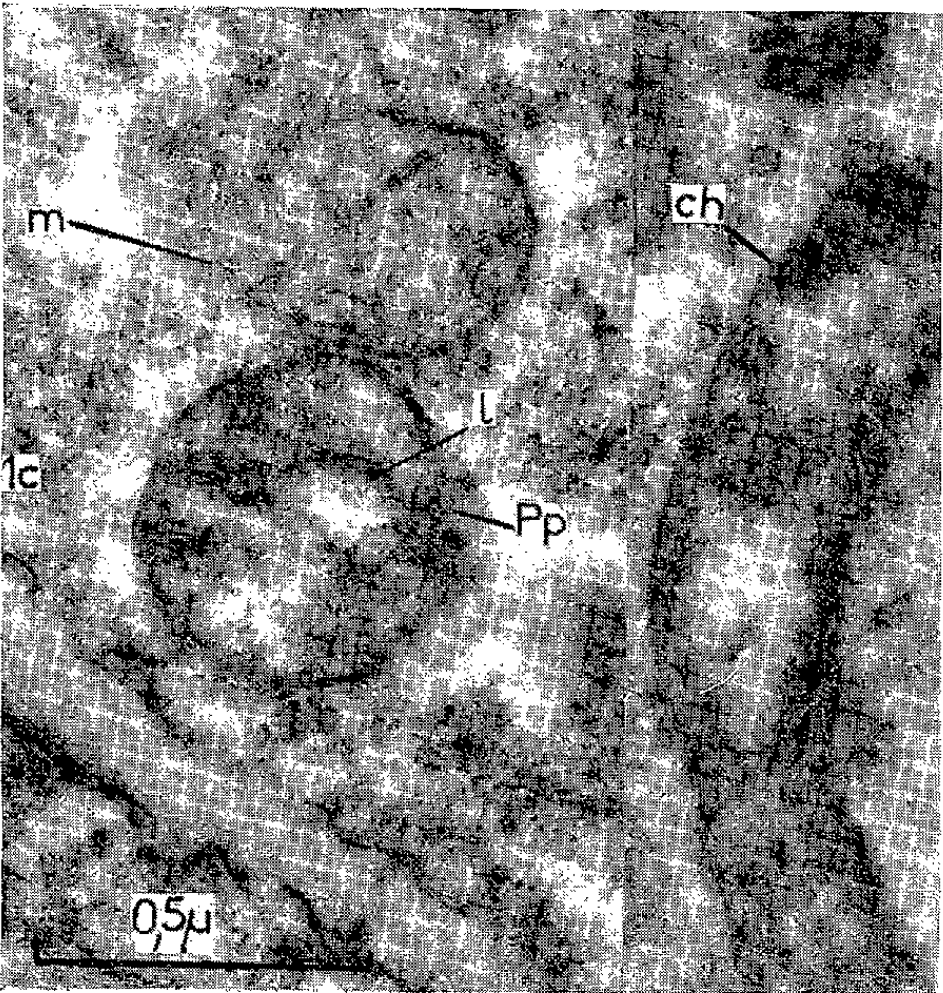
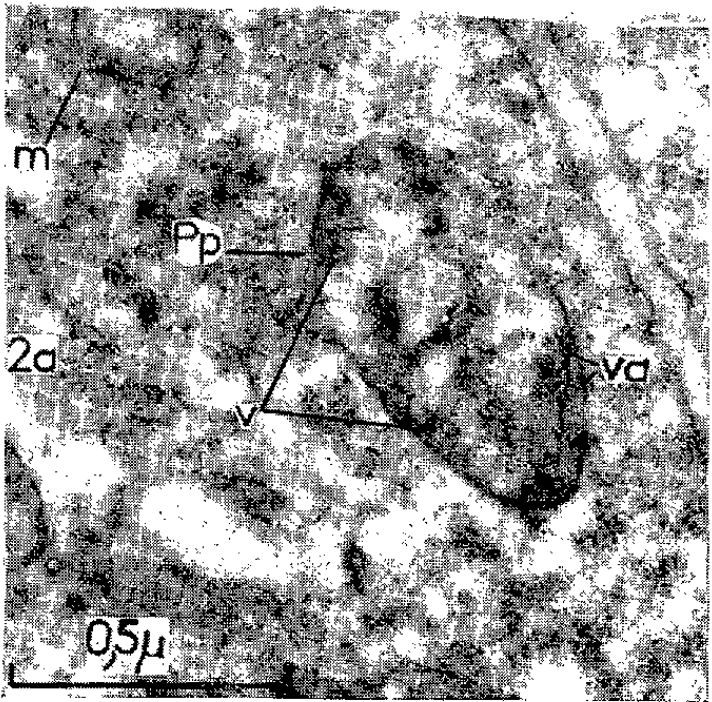
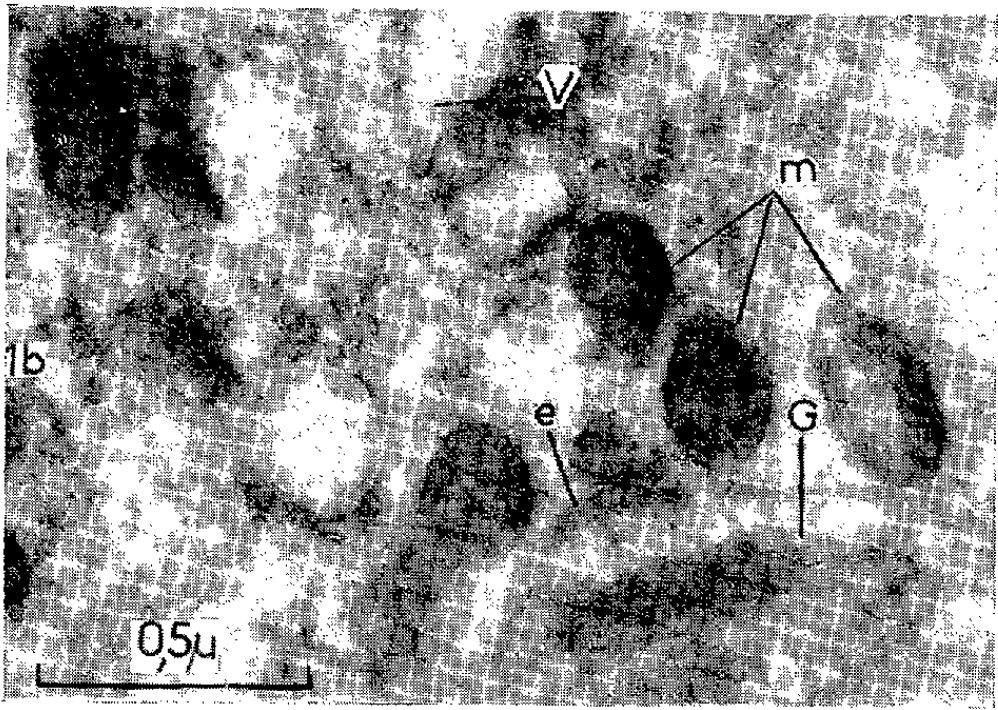
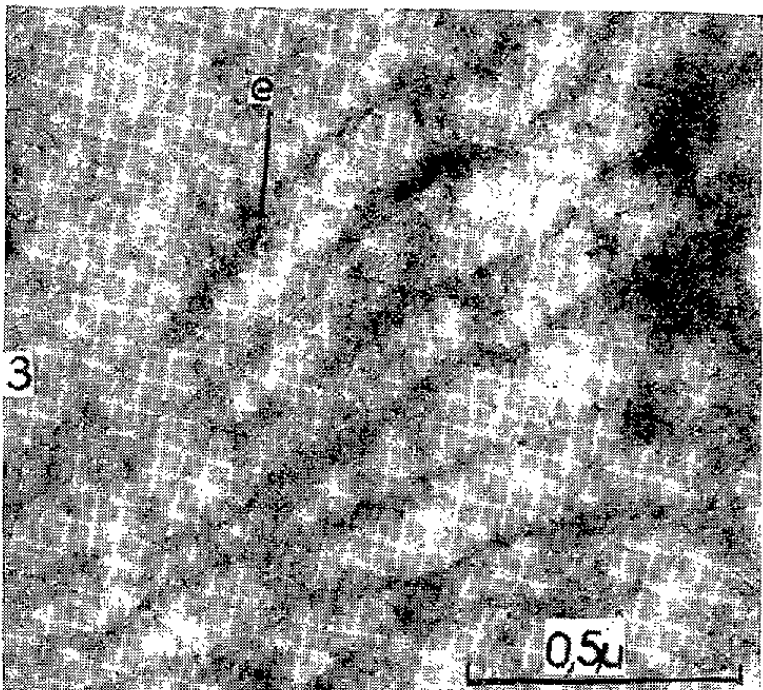
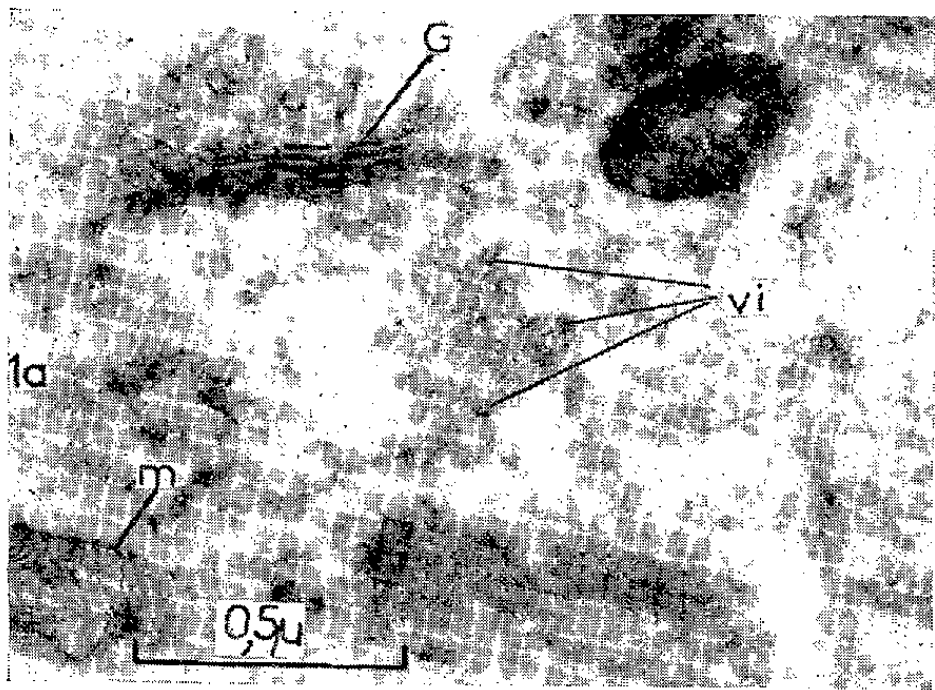
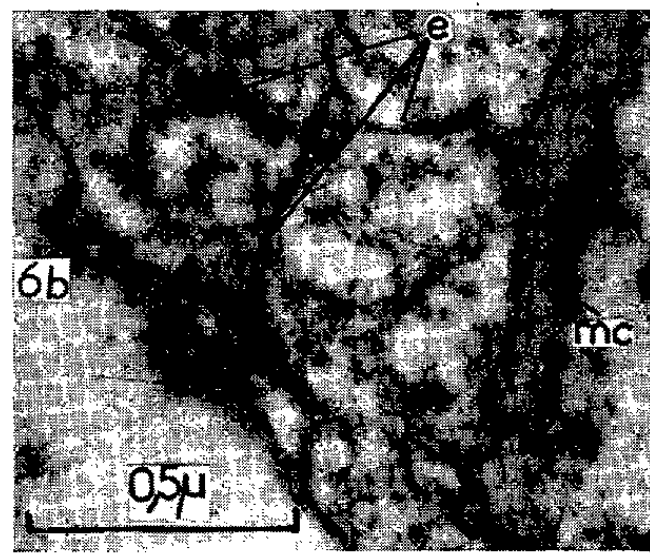
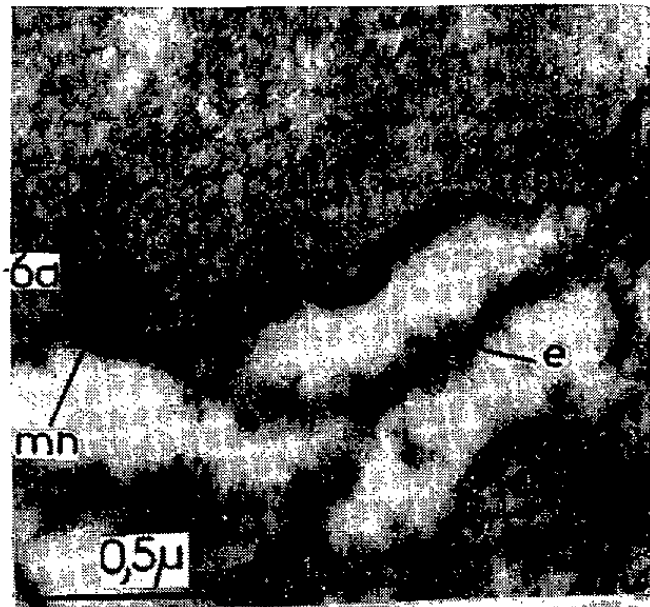
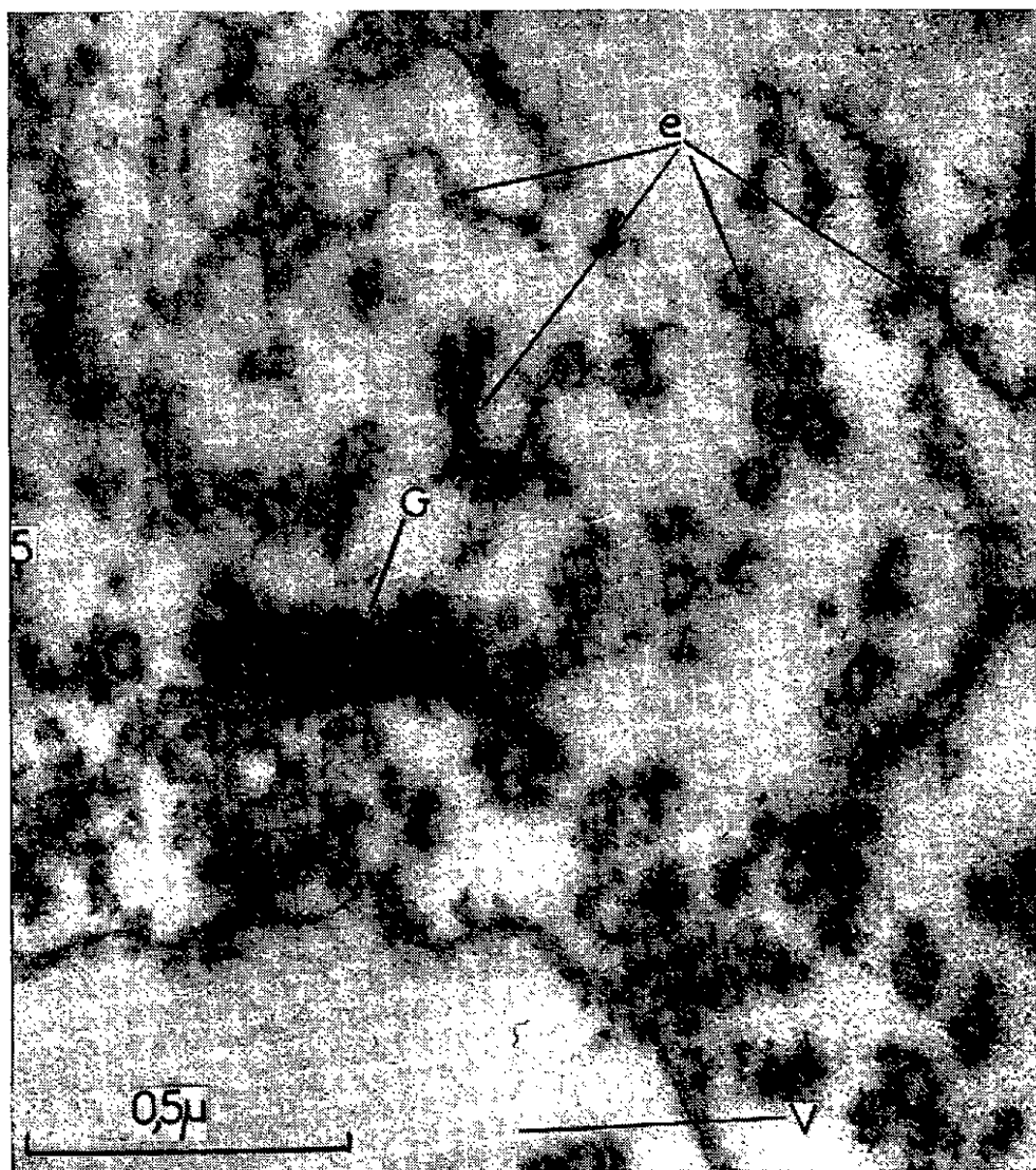
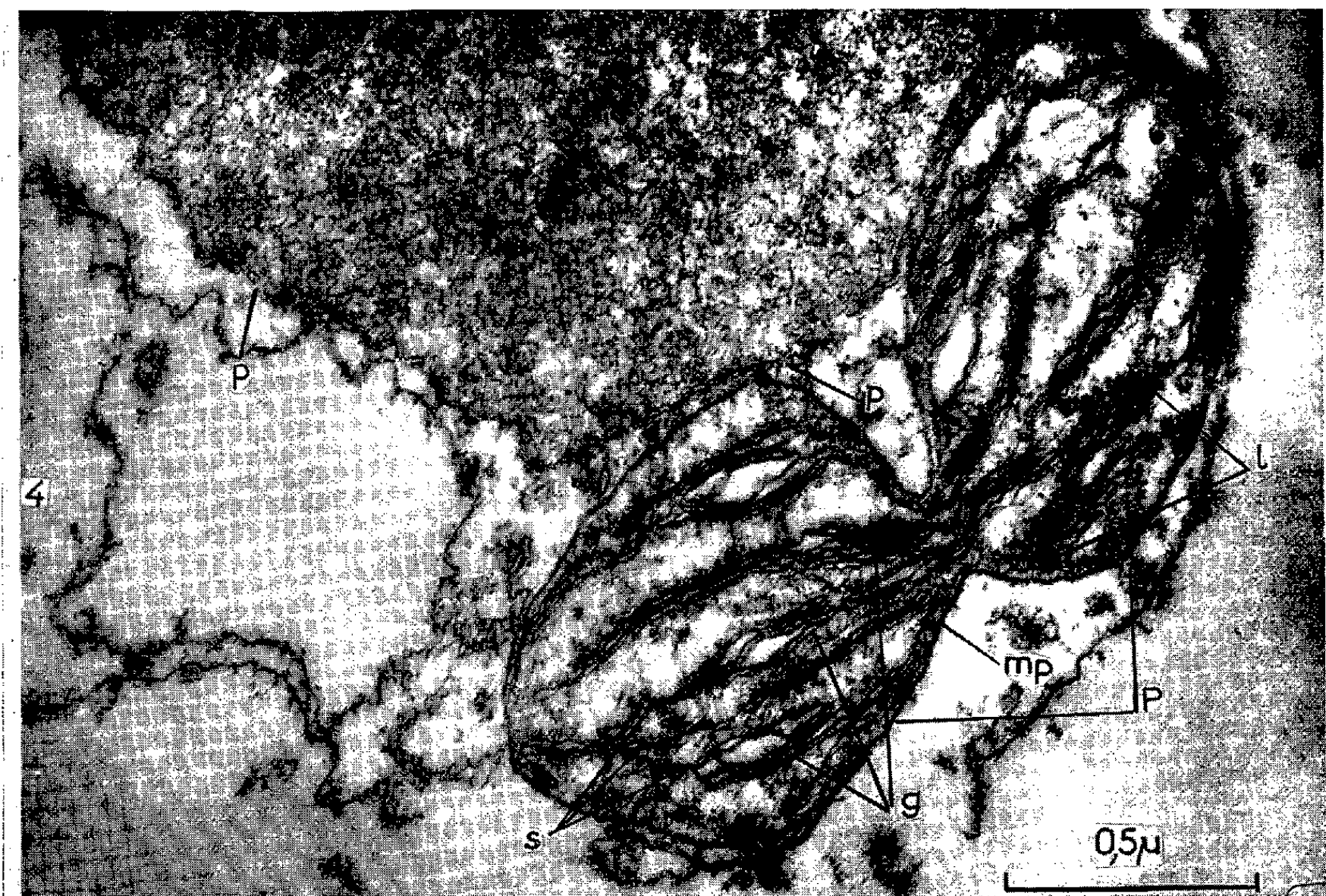




PLANCHE II.



## EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1a et 1b. — Cellules apicales très dédifférenciées, aires cytoplasmiques avec mitochondries *m*, appareils de Golgi et ergastoplasme *e*; Vacuoles *V* de petites tailles.

Fig. 1c. — Autre exemple plus grossi un proplaste *Pp* reconnaissable à ses petites vésicules et à ses granulations lipidiques *l* voisine avec des mitochondries *m* et un chondrioconte *ch*.

Fig. 2a et 2b. — Proplastes *Pp* de plus forte taille, bordés d'une membrane double et renfermant des vésicules *v* souvent anastomosées *va*.

Fig. 3. — Différenciations ergastoplasmiques.

Fig. 4. — Portion de cellule médullaire différenciée; membrane nucléaire *mn* double, percée de pores *p* et plaste chlorophyllien *P*, sans amidon, en cours de division; *mp*, membrane plastidiale double; *l*, granulation lipidique. Noter les disques des granums *g* entourés de lamelles du stroma *s*.

Fig. 5. — Aire cytoplasmique de cellule médullaire différenciée avec dictyosome *G* et ergastoplasme *e*; une grande vacuole *V*.

Fig. 6a et 6b. — Différenciations ergastoplasmiques venant au contact de la membrane nucléaire *mn* et cellulaire *mc*.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 11, 1956, p. 340-380.

(<sup>2</sup>) *Exptl. Cell. Res.*, 8, 1955, p. 15.

(<sup>3</sup>) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2957.

(Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure  
et Laboratoire de Microscopie électronique appliquée  
à la Biologie C.N.R.S., Paris.)

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Composées-Cynarées. Développement de l'embryon chez le Carduus nutans L.* Note (\*) de M. JEAN-CHARLES MESTRE, présentée par M. René Souèges.

Les quatre grandes lois embryogéniques ont permis de montrer que le mode de développement de l'embryon du *Carduus nutans* répond à un type embryonomique distinct du type général des Composées. Les différences primordiales sont, d'une part, la participation de l'étage *n* à l'édification de la partie hypocotylée et, d'autre part, l'origine des initiales de l'écorce au sommet radiculaire à partir de l'étage sous-jacent *o*.

La tribu des Cynarées n'a encore donné lieu qu'à fort peu d'études embryogéniques approfondies. J. Vernin (<sup>1</sup>) a caractérisé seulement quelques stades du développement de l'embryon des *Centaurea Cyanus* L. et *Jacea* L. qui ne lui ont pas permis d'établir tous les processus de l'embryogenèse avec certitude. L'unité de ce groupe et les différentes caractéristiques qui le séparent des autres tribus des Composés nous ont permis de penser qu'il serait intéressant d'en étudier un représentant avec toute la rigueur nécessaire. Le *Carduus nutans* L. nous a fourni, à cet égard, un matériel particulièrement favorable.

Le proembryon bicellulaire donne naissance à une tétrade en T de la catégorie A<sub>2</sub>. Si nous n'avons pu rencontrer cette forme quadricellulaire, les figures 2, 3 et 4 représentant les figures de cinèse conduisant à cette tétrade ne laissent aucun doute sur son mode de

construction. A partir de cette tétrade, pour donner naissance à l'embryon octocellulaire (*fig. 5*), la cellule intermédiaire *m* se divise par une paroi verticale en deux cellules juxtaposées, tandis que la segmentation de l'élément inférieur *ci* donne deux cellules superposées *n* et *n'*. Des cloisons anticlines séparant l'étage supérieur *q* en huit cellules (*fig. 6*),

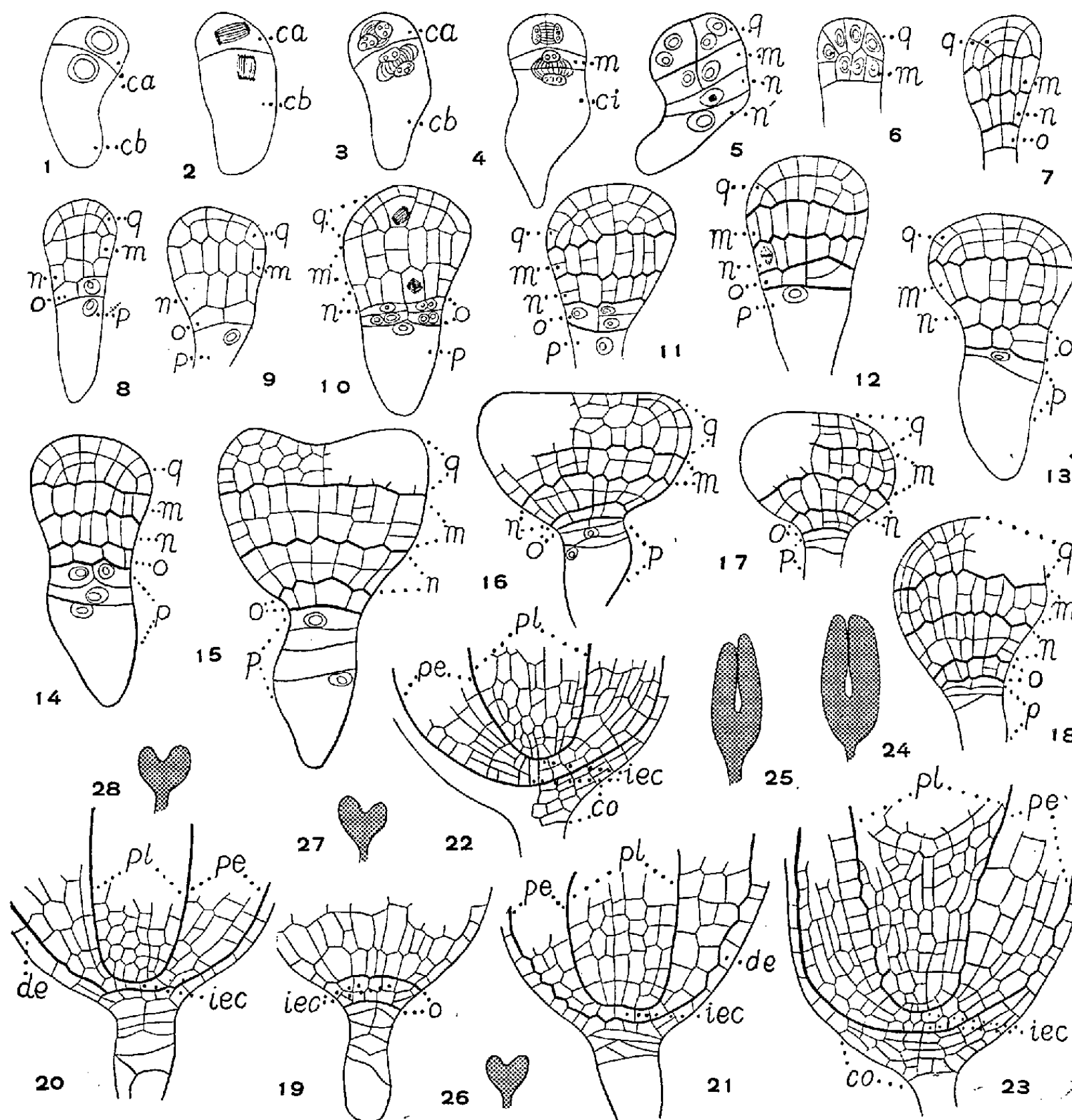


Fig. 1-23. — *Carduus nutans* L. — Les principaux stades du développement de l'embryon. *ca*, cellule apicale; *cb*, cellule basale; *q*, quadrants; *m*, cellule fille supérieure de *cb*; *ci*, cellule fille inférieure de *cb*; *n*, cellule fille supérieure de *ci*; *n'*, cellule fille inférieure de *ci*; *o*, cellule fille supérieure de *n'*; *p*, cellule fille inférieure de *n'*; *de*, dermatogène; *pe*, périlème; *pl*, plérome; *iec*, initiales de l'écorce au sommet racinaire. Les figures 19, 20, 21, 22 et 23 correspondent respectivement aux détails des embryons représentés par les schémas 27, 28, 26, 25 et 24. G. = 290, pour les figures 1 à 15 et 17, 18; 175, pour les figures 16 et 19-23; 20, pour les figures 24 à 28.

et la disposition très nette des cinq étages des figures suivantes montrent que le développement comprend un stade hexadécacellulaire en tous points comparable à celui que l'on observe chez le *Senecio vulgaris* L. (<sup>2</sup>).

On assiste alors à la multiplication très rapide des blastomères de l'étage *q* qui donnera



la partie cotylée *sensu lato*. L'élargissement et les divisions tant verticales qu'horizontales des cellules des étages *m* et *n* donnent naissance à deux régions de taille comparable; la situation et l'importance que prend l'élément *n* prouvent sa participation à l'édification de la partie hypocotylée.

Une paroi verticale divise la cellule *o* en deux éléments juxtaposés dont le développement ultérieur peut se faire alors par deux processus différents : ou bien les deux cellules de l'étage *o* se cloisonnent d'abord horizontalement (*fig.* 10 et 11) pour former deux couches superposées de cellules qui vont se diviser verticalement; ou bien les divisions verticales se produisent seules au début, tandis que les cloisons horizontales n'apparaissent que beaucoup plus tard (*fig.* 17 et 18). On constate, d'autre part, que ces deux modes de développement peuvent se produire simultanément dans le même embryon, ainsi que le montrent les figures 12 et 13. Cependant, quel que soit le mode de construction suivi, on obtient toujours le même résultat : deux assises superposées de cellules dont l'une, supérieure, est à l'origine des initiales de l'écorce radiculaire, l'autre, inférieure, contribue à la construction de la coiffe.

Si l'on envisage des embryons à un stade presque adulte, on remarque que les initiales de l'écorce de la racine qui n'étaient formées, aux stades des figures 19, 20 et 21, que d'une seule assise de cellules sont représentées par deux couches cellulaires très nettes (*fig.* 23). La figure 22 montre bien l'apparition progressive des divisions qui engendrent ces deux assises. A notre connaissance, les travaux entrepris jusqu'ici n'ont jamais fait mention de l'existence, chez les Composées, de ces assises, si ce n'est dans une espèce de la tribu des Ambrosiées, le *Xanthium Strumarium* (<sup>3</sup>). Les études très importantes de Ed. de Janczewski (<sup>4</sup>) sur les *Helianthus* et celles de Ch. Flahault (<sup>5</sup>), qui visent plus particulièrement le *Silybum Marianum*, du même groupe des Cynarées, concordent quant à l'existence d'une assise unique d'initiales d'écorce. Cependant Flahault a constaté, dans le nombre de ces initiales, chez le *Silybum Marianum*, de nombreuses variations qu'il explique par leur puissance élevée de division qui s'exerce tant horizontalement que verticalement, phénomène qui se produirait sans doute chez le *Carduus nutans*. Par une première division, l'élément *p* sépare deux cellules superposées, l'une contribuant à la formation de la partie inférieure de la coiffe et l'autre assurant l'édification d'un suspenseur formé de cellules aux contours indécis.

Le développement du *Carduus nutans* présente des caractères qui, dans leurs grandes lignes, sont très proches de ceux que l'on observe chez le *Senecio vulgaris*. Le *Carduus nutans* se range comme le *Senecio vulgaris* dans le mégarchétype II de la première période du système embryogénique. Cependant des caractères très nets qui apparaissent, dès la seconde génération, permettent de distinguer les deux espèces. Ils consistent dans la participation de l'étage *n* à l'édification de la partie hypocotylée et dans la part que prend l'étage *o* à la formation des initiales de l'écorce.

Étant donné que, d'après le principe qui sert de base à la définition des mégarchétypes, « la séparation des potentialités se fait plus ou moins vite et

d'une manière plus ou moins tranchée selon les espèces »<sup>(6)</sup>, et que les progrès de la différenciation qui en résultent traduisent les divers degrés de l'évolution, on doit admettre que le *Carduus* se rapporte à un type embryonomique moins évolué que celui du *Senecio*. Chez celui-là, en effet, la séparation des potentialités de construction les plus importantes (parties cotylée et hypocotylée) n'a lieu qu'à la troisième génération, au-dessous de *n*, tandis que, chez celui-ci, elle se produit plus tôt, dès la deuxième génération, au-dessous de *m*.

Ainsi, l'embryogenèse du *Carduus nutans*, nettement archaïque par rapport à celle des autres Composées, pourrait faire des Cynarées, si ce mode de développement s'y retrouvait fréquemment, soit un chaînon de l'évolution des Composées, soit l'aboutissement retardé d'une évolution divergente.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

<sup>(1)</sup> *Thèse Doct. Univ. (Pharmacie)*, Paris, 1952.

<sup>(2)</sup> R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 254 et 356.

<sup>(3)</sup> P. CRÉTÉ, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 102, 1955, p. 293-296.

<sup>(4)</sup> *Ann. Sc. nat. Bot.*, 5<sup>e</sup> série, 20, 1874, p. 185.

<sup>(5)</sup> *Ann. Sc. nat. Bot.*, 6<sup>e</sup> série, 9, 1878, p. 66-76.

<sup>(6)</sup> R. SOUÈGES, *Embryogénie et Classification*, 2, 1939, p. 59.

(Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.)

#### ALGOLOGIE. — Résultats d'une prospection algologique à l'île de Mogador.

Note de M<sup>me</sup> PAULETTE GAYRAL, présentée par M. Lucien Plantefol.

La zonation des Algues apparaît avec beaucoup de netteté sur la côte Est de l'île de Mogador dont le profil est presque vertical. Les ceintures sont constituées par les mêmes espèces caractéristiques que celles de la zone intercotidale continentale, cependant la ceinture à *Fucus spiralis* L. y est beaucoup plus réduite qu'à Mogador. *Calothrix pulvinata* (Mert.) Ag. est une espèce nouvelle pour le Maroc.

La région de Mogador est connue des spécialistes qui ont observé la végétation des côtes marocaines, comme offrant de très bonnes stations algologiques. Abondantes quant au nombre des individus et des espèces, les Algues atteignent en effet dans cette région un développement qu'elles ne présentent pas, pour la plupart, en d'autres points du Maroc; les niveaux de végétation y sont bien marqués et généralement tous représentés.

Une première exploration, en mai 1957, de la côte Est et Sud de l'île située à environ 1 km au large de Mogador, montre pour cette partie qui est rocheuse, une similitude de caractères avec la flore intercotidale de la côte située en face. Toutefois le caractère original, qui frappe lorsqu'on aborde par la mer cette côte orientale, réside dans la succession verticale très nette des ceintures d'Algues, installées, grâce à la topographie des lieux, sur des gradins à forte pente, de telle manière qu'en gravissant ces

marches naturelles on est conduit, en quelques mètres, du niveau infralittoral supérieur au niveau supralittoral. Le fait mérite d'être signalé, car c'est un des rares lieux du Maroc où tous ces horizons se trouvent rassemblés sur un profil côtier aussi proche de la verticale.

L'étage littoral supérieur y est caractérisé par la présence d'une ceinture à *Lichina pygmaea* Ag.; il présente, immédiatement au-dessus et un peu en arrière, des cuvettes dont l'eau s'échauffe fortement; dans certaines d'entre elles, j'ai pu relever *Enteromorpha flexuosa* (Wulf.) J. Ag.; dans d'autres, *Lyngbia maiuscula* (Dillw.) Harv. et aussi *Calothrix pulvinata* (Mert.) Ag., espèce non encore signalée au Maroc, qui forme des gazons noirâtres ras et denses.

Au-dessous de *Lichina*, l'horizon à *Fucus spiralis* L., si remarquablement développé à Mogador même, est ici réduit et discontinu.

L'horizon littoral moyen, bien caractérisé par une ceinture de *Laurencia pinnatifida* (Gmelin) Lamour. et *Gelidium spinulosum* J. Ag., passe immédiatement au-dessous à une zone à *Caulacanthus ustulatus* (Mert.) Kützinger et *Gigartina acicularis* (Wulfen) Lamouroux.

L'horizon inférieur de l'étage littoral est bien marqué par un gradin à *Bifurcaria rotunda* (Huds.) Papenfuss, au-dessous duquel le cortège formé par *Cystoseira fibrosa* (Huds.) Ag., *Gelidium sesquipedale* Thur., *Halopitys incurvus* (Huds.) Batters, *Gymnogongrus norvegicus* (Gunner) J. Ag., *Gigartina pistillata* (Gmel.) Stackhouse et la belle espèce *Rhodymenia caespitosa* P. Dangeard localisée à la région de Mogador, caractérise bien l'étage infralittoral supérieur.

Il faut aller vers le Sud de la côte, en un point où la construction d'un abri pour l'amarrage des bateaux délimite un petit bassin calme, pour observer à très basse mer, quelques beaux exemplaires de *Laminaria ochroleuca* de la Pylaie et de *Saccorhiza bulbosa* (Huds.) de la Pylaie. Là encore, le fond de cette petite crique formé par les rochers naturels ainsi que deux murs latéraux qui la ferment artificiellement m'ont permis d'effectuer le relevé suivant :

Au-dessous de *Lichina pygmaea* C. Ag., un niveau à *Laurencia pinnatifida* (Gmel.) Lamouroux représenté par des individus très courts auxquels se mélange une petite Entéromorphe de 1 à 2 mm qui mérite de nouvelles observations. Immédiatement au-dessous se trouvent des exemplaires de petite taille de *Gelidium latifolium* (Grev.) Born. et Thur.; plus bas, le niveau à *Caulacanthus ustulatus* (Mert.) Kützinger est aisément repérable; sur les murs il est souligné par une ligne noire d'une Squamariacée dont la détermination certaine, faute d'éléments reproducteurs, n'a pas été possible. Sur les rochers du fond de la crique, on observe, bien développé, *Codium adhærens* (Cabr.) Ag. et aussi quelques pieds de *Codium elongatum* Agardh. Une anfractuosité située au fond de l'anse, tapissée sur le sol par *Corallina*

*mediterranea* Areschoug, présente au plafond quelques pieds de l'espèce *Aglaothamnion scopulorum* (J. Ag.) G. Feldm.

Dans cette sorte de bassin, le niveau infralittoral supérieur a permis la récolte de beaux exemplaires souvent de grande taille appartenant aux espèces suivantes : *Calliblepharis ciliata* Kütz., *Calliblepharis jubata* (Good et Wood) Kütz., *Gracilaria multipartita* (Clem.) Harv., *Gigartina pistillata* (Gmel.) Stackhouse, *Scinaia furcellata* (Turn.) Bivona, *Gymnogongrus norvegicus* (Gunner) J. Ag., *Halopitys incurvus* (Huds.) Batters, *Ceramium rubrum* (Huds.) Ag., *Hypnæa musciformis* (Wulfen) Lamouroux, *Schizymenia Dubyi* J. Ag., *Corallina mediterranea* Areschoug, *Laurencia obtusa* (Huds.) Lam. var. *pyramidata* J. G. Ag. et *Dictyota dichotoma* (Huds.) Lam.

Au-delà de cette anse artificielle, vers l'Ouest, la côte devient sableuse et forme une longue plage où se retrouvent, sous forme d'épaves abondantes, la plupart des espèces précédemment citées.

Au total, cette première prospection montre pour l'île de Mogador, une flore intercotidale qui est la réplique fidèle de celle de la côte située en face. Dans leur ensemble, les Algues y présentent une luxuriance remarquable; leur zonation, d'une netteté toute schématique, est constituée par les mêmes ceintures fondamentales que celles de Mogador, toutefois l'horizon à *Fucus spiralis* L., sans doute en raison du caractère très battu de la côte, s'y trouve nettement plus réduit.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la gomme « d'Asa foetida. »* Note (\*) de  
M<sup>me</sup> **LUCIENNE BÉZANGER-BEAUQUESNE** et **M. JACQUES CHOSSON**, présentée par M. René Souèges.

Dans la gomme de l'oléogommorésine connue sous le nom d'« Asa foetida », les auteurs ont identifié de l'acide glycuronique, du galactose, de l'arabinose et du rhamnose.

L'oléogommorésine d'« Asa foetida », obtenue en incisant la racine de différents *Ferula*, Ombellifères spontanées dans les steppes désertiques d'Asie occidentale (Iran, Afghanistan), a surtout donné lieu, jusqu'ici, à des recherches concernant la fraction oléorésine, responsable des propriétés thérapeutiques — antispasmodiques et anthelminthiques — qu'on lui attribue.

L'« Asa foetida » commercial se présente en larmes isolées de couleur chamois ou en masses, c'est-à-dire en larmes agglutinées par une gangue primitivement rose qui vire au beige. Les impuretés (pierres et sable, en grande partie) peuvent y atteindre 50 %. Quant à la teneur en gomme extractible, loin d'avoisiner les 25 % indiqués dans la plupart des manuels, elle ne dépasse guère 5 % de l'oléogommorésine pure.

D'où les difficultés d'obtention. L'oléorésine, d'odeur fortement alliagée, est éliminée, à chaud, au moyen d'alcool fort et la gomme résiduelle purifiée par plusieurs dissolutions dans l'eau et reprecipitations par l'alcool. La gomme d'« Asa foetida », blanc ivoire à l'état de pureté, est, en effet, hydrosoluble.

L'hydrolyse acide, réalisée avec l'acide sulfurique dilué à 4 %, au bain-marie bouillant pendant 20 h, détermine une apparition progressive de réducteur et une variation simultanée de la déviation polarimétrique. La chromatographie sur papier, en présence de témoins, appliquée aux différentes phases de la dégradation (révélation par le phtalate d'aniline), fournit d'utiles présomptions sur la nature des constituants de la gomme et sur leur vitesse de libération, matérialisant ainsi la cinétique de l'hydrolyse.

Des fractionnements effectués sur l'hydrolysât par les résines échangeuses d'ions et l'élution des chromatogrammes permettent d'identifier les différents constituants. Le noyau uronique est facilement décelé par la réaction au naphthorésorcinol. D'après plusieurs résultats de décarboxylation, la gomme contient environ 17 % d'acide uronique. Il s'agit d'acide glycuronique, comme le prouvent la réaction d'Ehrlich à l'acétate basique de plomb, l'oxydation en saccharate acide de potassium et la formation de glycuronate de cinchonine. On caractérise aussi, grâce à certains dérivés classiques particulièrement appropriés, les oses qui figurent dans le molécule de gomme : du galactose (acide mucique), de l'arabinose (osazone, parabromophénylosazone) et une quantité plus faible de rhamnose (paranitrophénylhydrazone, parabromophénylosazone).

Par la nature des principes qui la composent, la gomme d'« Asa foetida » se rapproche donc des gommes d'*Acacia*. Son étude se poursuit.

Des recherches analogues sont en cours sur l'exsudat d'une autre Ombellifère d'Iran, la Gomme ammoniacque, fournie par le *Dorema Ammoniacum*, qui renferme à peu près 20 % d'impuretés et, dans l'oléogommorésine pure, environ 8 % de gomme uronique.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(Laboratoire de Matière médicale,  
Faculté de Médecine et de Pharmacie, Lille.)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la spécificité des enzymes hydrolysant les glucosides cyanogénétiques : linase et émulsine*. Note (\*) de M. ÉMILE ANDRÉ et M<sup>lle</sup> MONIQUE MAILLE, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une précédente Note <sup>(1)</sup> nous avons signalé que les tourteaux de lin vendus dans le commerce et destinés à la nourriture du bétail ne



dégagent pas, au contact de l'eau, tout le CNH qu'ils contiennent sous la forme d'une combinaison glucosidique dite « Linamarine ». Le traitement que l'on fait subir aux graines de lin dans les huileries détruit d'une façon plus ou moins complète le ferment hydrolysant « linase » qui décompose ce glucoside en CNH, glucose  $\beta$ , et acétone. Pour que la réaction biochimique, qui met CNH en liberté, s'effectue normalement, il faut ajouter à la poudre de tourteau, mise à macérer dans l'eau, une petite quantité de graines de lin fraîches broyées.

La linamarine a été découverte en 1887 par Jorissen et Hairs <sup>(2)</sup> qui l'obtinrent cristallisée et purent l'étudier à loisir. En 1891 <sup>(3)</sup> ces mêmes auteurs annoncèrent que la solution aqueuse de linamarine pure dégage une forte quantité de CNH, lorsqu'on y ajoute de la graine de lin broyée, mais qu'il n'en va pas de même quand, au lieu de poudre de graines de lin, on fait usage d'une émulsion d'amandes douces. La conclusion tirée de cette expérience fut que l'émulsine n'hydrolyse pas la linamarine.

Depuis cette époque, Bourquelot et les chimistes de son école ont montré que l'émulsine possède vis-à-vis d'un grand nombre de glucosides une action hydrolysante qui a permis, dans bien des cas, de déceler leur présence. Grâce à ces recherches l'émulsine est devenue un réactif biochimique dont les applications réussies se comptent par plus de 200. Il nous a paru que l'expérience réalisée en 1891 par Jorissen et Hairs méritait d'être reprise à la lumière des progrès réalisés depuis cette époque dans la connaissance des enzymes. Pour cela, nous avons repris nos tourteaux de lin déficients en linase, mais au lieu d'ajouter à la bouillie aqueuse de poudre de tourteau, des graines de lin broyées, nous avons ajouté de la poudre d'amandes douces déshuilées par l'éther de pétrole. Nous avons constaté de suite que l'émulsine des amandes agit sur la linamarine mais que son action est lente à se produire et qu'il faut prolonger beaucoup le temps de macération pour dégager la quantité de CNH que la poudre de graines de lin permet de libérer en 24 h.

TABLEAU I.

Tourteaux.	CNH ‰ dégagé par :				
	Tourteau + graines de lin nature.      broyées.		Tourteau + poudre d'amandes douces déshuilées.		
	Durée de macération		Durée de macération		
	24 h.	24 h.	24 h.	48 h.	72 h (*).
N° 1 (Commerce).....	0,14	0,42	0,32	0,39	0,37
N° 2 (Argentine) .....	0,13	0,32	0,28	0,33	0,30
N° 3 (Dieppe) .....	0,10	0,43	0,14	0,20	0,40

(\*) Des fermentations parasites (microbiennes ou autres) se développent dans le mélange abandonné à lui-même. Au-delà de 72 h, elles apportent un trouble certain dans les expériences, et les résultats qu'on obtient sont entachés d'une erreur par défaut, plus ou moins importante.

En conséquence nous avons pratiqué des essais comportant une durée de macération de 24, 48 et 72 h, à la température ambiante, soit 20 à 25° C. Les résultats obtenus figurent dans le tableau I.

L'émulsine est de tous les enzymes de dédoublement des glucosides par voie d'hydrolyse, celui qui a été le plus étudié. Par contre la linase n'a pas été jusqu'ici l'objet de recherches suivies. Nous nous sommes proposé de vérifier quelle serait son action sur l'amygdaline, et nous avons réalisés l'expérience suivante : une émulsion d'amandes amères finement broyées nous a servi de matière première. Notre premier soin devait être de détruire l'émulsine. Pour cela nous avons versé sur des amandes amères finement broyées et placées dans un ballon, de l'eau bouillante. Le ballon a été plongé aussitôt dans un bain d'huile porté à 90-95° et l'on a fait passer un courant de vapeur. Le montage de l'appareil permettait de recueillir et de condenser la vapeur qui avait traversé la bouillie d'amandes (distillation A). On a dosé l'acide cyanhydrique qui s'est dégagé pendant cette première partie de l'expérience. On a ensuite abandonné le tout pendant 24 h, à la température ordinaire, et l'on a procédé à un nouvel entraînement à la vapeur (distillation B). La quantité de CNH dégagée cette fois a été très faible. Enfin on a ajouté au liquide refroidi provenant de la distillation B, une petite quantité de graines de lin broyées (apport de linase), et l'on a laissé macérer le tout pendant 24 h, après quoi on a procédé à un troisième entraînement à la vapeur d'eau (distillation C). L'acide cyanhydrique dégagé a été dosé dans chacun des trois distillats, ce qui a permis de comparer la somme  $A + B + C$  avec la quantité contenue dans la prise d'essai initiale. Les résultats expérimentaux obtenus figurent dans le tableau II.

TABLEAU II.

CNH dégagé par les amandes amères broyées mises en expérience dans l'eau pendant 24 h : 2,60 ‰.

CNH pour 1000 g dégagé			
A.	B.	C.	
Pendant la destruction de l'émulsine.	Après macération de 24 h de la bouillie privée d'émulsine.	Par la bouillie provenant de B, additionnée de graines de lin broyées; macération 24 h.	CNH total : $A + B + C$ .
0,30	0,086	2,16	2,55
0,34	0,064	1,96	2,36
0,47	0,021	1,92	2,41

L'examen des données numériques ci-dessus permet de conclure que la linase hydrolyse l'amygdaline. Cette réaction semble tout aussi rapide qu'avec l'émulsine. La spécificité des enzymes qui décomposent les gluco-

sides cyanhydriques n'est donc pas aussi rigoureuse qu'on l'a cru pendant longtemps. A l'époque présente, dans divers traités d'enzymologie étrangers, on exprime l'opinion qu'il faut effacer de la liste des enzymes spécifiques les noms d'émulsine, de linase, de prunase, de salicinase, etc., et qu'il convient de réunir sous la seule appellation de  $\beta$ -glucosidase tous les enzymes qui sont susceptibles de libérer le  $\beta$  glucose de divers polyoses, et des glucosides où il se trouve associé à des composés chimiques non glucidiques.

On admet que la vitesse d'hydrolyse dépend de la structure des substances combinées au  $\beta$  glucose et l'on émet aussi l'hypothèse qu'une certaine variabilité peut être imputée à des coenzymes différents.

Nous voulons éviter de prendre position dans ces subtiles controverses. Elles montrent, que la vérité, lorsqu'il s'agit de réactions biochimiques, apparaît souple et nuancée comme la vie elle-même.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2091.

(<sup>2</sup>) *Bull. Acad. Roy. Sc. de Belgique*, 1887, [3], 14, p. 923.

(<sup>3</sup>) *Bull. Acad. Roy. Sc. de Belgique*, 1891, [3], 21, p. 145.

PHYSIOLOGIE. — *Stimulation testiculaire du Pinson obtenue, en hiver, par l'illumination artificielle, la gonadotrophine équine ou la thyroxine*. Note de MM. **PAUL BRISSON** et **LÉON VAUGIEN**, présentée par M. Léon Binet.

Le cycle sexuel naturel du Pinson — *Fringilla coelebs-L* — est nettement défini : l'activité s'étend du début du printemps au milieu de l'été, époque à laquelle s'installe, après une courte période de régression, le repos saisonnier qui se prolongera jusqu'au printemps suivant. Les poids moyens des testicules, relevés au cours de chasses périodiques, sont les suivants : 1,9 mg durant l'automne, 2,3 mg en janvier et février, 70 mg en mars, 374 mg d'avril à août, 12 mg en août.

Des expériences ont été entreprises en vue de montrer, d'une part, que la lumière artificielle est capable d'entraîner, pendant l'hiver, la maturité sexuelle du Pinson et, d'autre part, que l'activation peut être également induite par l'injection de gonadotrophine équine ou de thyroxine.

Dès le début de février, dix Pinsons mâles furent éclairés, 17 h par jour, à l'aide d'un tube fluorescent blanc de 16 W.

Vers le dixième jour de l'expérience, les captifs reprirent progressivement leur chant printanier.

Les mâles sacrifiés après 26 jours d'illumination révélaient la stimulation sexuelle : le poids des testicules allait de 87 à 261 mg (moyenne 183 mg)

et l'examen histologique décelait constamment la présence de spermatozoïdes. A ce moment, chez les sujets demeurés à la lumière naturelle, les testicules, toujours au repos, pesaient seulement quelques milligrammes (moyenne 3,1 mg) et les tubes, étroits, n'abritaient que deux ou trois rangées d'éléments spermatogoniaux ou sertoliens.

Après 38 jours, terme de l'illumination, la gonade mâle s'était encore accrue (moyenne 249 mg) et les tubes, toujours riches en spermatozoïdes, témoignaient d'une intense activité. Chez les témoins, l'état de repos persistait (moyenne 4 mg).

La réaction génitale du Pinson exposé, en hiver, à la lumière artificielle, confirme les résultats acquis sur la photostimulation de divers nidicoles depuis les premières expériences de W. M. Rowan (1926 et suivants) réalisées précisément avec un Fringillidé, le *Junco hyemalis*.

En hiver, dans les conditions naturelles d'éclairement, la maturité sexuelle du Pinson peut être obtenue par l'injection de gonadotrophine sérique de Jument gravide. L'hormone a été administrée à diverses époques de la mauvaise saison à la dose de 250 U I. tous les 3 ou 4 jours. L'intensité de la réaction fut maximum chez les trois mâles qui, traités à partir de février, possédaient des testicules accrus de près de 50 fois (poids moyen : 174 mg) et porteurs de nombreux faisceaux de spermatozoïdes.

Les présents résultats ne confirment pas ceux relatés par J. W. Sluiter et G. J. Van Oordt (1949) : selon ces auteurs la gonadotrophine sérique équine, administrée au cours des diverses saisons, n'induit pas la spermatogénèse du Pinson <sup>(1)</sup>.

En février, plusieurs mâles restés à la lumière naturelle reçurent des injections de thyroxine : 5 injections de 200 µg de thyroxine, une tous les 3 ou 4 jours. Après 21 jours de traitement, les mâles manifestaient une réponse accentuée : poids testiculaire moyen, 81 mg. L'examen histologique mettait en évidence, dans les tubes fortement dilatés, la présence de nombreux spermatozoïdes.

La thyroxine n'a pas provoqué la mue du plumage; l'un de nous a mentionné le même fait chez le Moineau domestique <sup>(2)</sup> mais un phénomène différent pour le Cini chez qui la thyroxine cause régulièrement le remplacement du plumage <sup>(3)</sup>.

La réaction sexuelle suscitée, chez le Pinson, par la thyroxine, corrobore les résultats obtenus, sur le Canard, par M. Aron et J. Benoît <sup>(4)</sup> et ceux complémentaires signalés chez le Moineau domestique <sup>(2)</sup>. Il est vraisemblable que la thyroxine agit en association avec la fonction gonadotrope hypophysaire, ainsi que le suggèrent les expériences rapportées par l'un de nous sur le Moineau et le Cini.

CONCLUSIONS. — 1. *La lumière artificielle déclenche l'activité testiculaire du Pinson durant le repos saisonnier d'hiver.*

2. *Au cours de la même saison, les injections de gonadotrophine équine ou de thyroxine stimulent la spermatogénèse de cet oiseau.*

3. *La réaction génitale provoquée par l'introduction d'une gonadotrophine exogène suggère que la photostimulation sexuelle doit s'exercer par l'intermédiaire de la fonction gonadotrope hypophysaire; l'effet testiculaire de la thyroxine, analogue à celui constaté chez le Moineau et le Cini, résulte vraisemblablement d'une influence corrélative du mécanisme gonadostimulant.*

(<sup>1</sup>) J. W. SLUITER et G. J. Van OORDT, *Quart. J. Micr. Sci.*, 90, 1949, p. 1-11.

(<sup>2</sup>) L. VAUGIEN, *Bull. biol. Fr. Bel.*, 88, 1954, p. 302.

(<sup>3</sup>) L. VAUGIEN, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 205.

(<sup>4</sup>) *C. R. Soc. Biol.*, 116, 1934, p. 218.

(Laboratoire de Biologie animale P. C. B.,  
Faculté de Médecine et Pharmacie, Nantes.)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Action des pressions hydrostatiques élevées sur l'intestin d'homéotherme et phénomènes cytonarcotiques. Note (\*)*  
de M. PIERRE GAVAUDAN, M<sup>lle</sup> HÉLÈNE POUSSEL et M. MICHEL GUYOT,  
présentée par M. Clément Bressou.

L'intestin isolé de lapin présente une résistance remarquable et inattendue aux pressions hydrostatiques élevées; la réversibilité de l'inhibition des mouvements est toujours bonne; l'étude de cette inhibition apparentée à une narcose pourra servir à l'analyse de divers problèmes physiologiques et pharmacodynamiques.

Des recherches antérieures sur la cytonarcose [P. Gavaudan, M. Dode et H. Poussel (<sup>1</sup>)] ont vérifié la validité du parallélisme entre narcose et inhibition de la caryocinèse qui, compte tenu de diverses critiques [P. Gavaudan (<sup>2</sup>)], constitue une hypothèse de travail fructueuse. Parmi les nombreux agents chimiques et physiques dont l'action a été étudiée de ce point de vue, les pressions hydrostatiques élevées (de 400 à 900 atm) ont effectivement produit des anomalies de la caryocinèse évoquant plus ou moins celles produites par diverses substances narcotiques [Pease (<sup>3</sup>), H. Poussel (<sup>4</sup>)]. Les recherches en cours de l'un de nous (M. Guyot) précisent les différences entre l'action cinétoclasique de diverses substances et celle des hautes pressions; mais reconnaissant et laissant de côté ces différences il n'en demeure pas moins exact que les hautes pressions exercent une action inhibitrice réversible évoquant, au moins par ce dernier caractère, la baronarcose obtenue sur le nerf.

Décrite pour la première fois par P. Regnard (<sup>5</sup>), la baronarcose fut ensuite étudiée sous divers aspects par M. Fontaine (<sup>6</sup>), par D. J. Edwards et Mc K. Cattell (<sup>7</sup>), par U. Ebbecke (<sup>8</sup>); il faut enfin citer les importants travaux de l'École américaine de Johnson, Brown et Marsland discutés

dans la monographie de F. H. Johnson, H. Eyring et M. J. Polissar <sup>(9)</sup>. La plupart de ces recherches concernent des cellules isolées, des cellules végétales, des cellules ou tissus de divers invertébrés ou vertébrés poïkilothermes.

Songeant à l'importance théorique des interactions pression/température et pression/narcotique auxquelles l'un de nous (M. Guyot) s'est attaqué dans le cas de la caryocinèse végétale, il nous a semblé qu'une étude parallèle de l'interaction pression/température pourrait être particulièrement instructive sur les tissus d'homéothermes où *a priori* les expériences peuvent s'étendre sur une échelle plus large jusqu'à un domaine de températures physiologiques relativement élevées.

Dans l'Ouvrage fondamental de F. H. Johnson, H. Eyring et M. J. Polissar <sup>(9)</sup> les seules indications relatives aux tissus d'homéothermes que nous ayons trouvées concernent l'inactivation de tumeurs et de la croissance du cœur embryonnaire de Poulet par des pressions élevées dépassant 1000 atm. Nous avons alors songé à ce matériel pharmacodynamique classique que constitue l'intestin isolé des Rongeurs; nous ne connaissons pas de référence relative à son utilisation dans ce cas.

Nous décrivons ici les résultats préliminaires obtenus dans la recherche du degré de résistance à la pression et dans l'étude de la réversibilité. Nous avons utilisé un groupe de trois bombes pourvues de thermostats et alimentées par pompe électrique; cet appareillage nous a permis d'atteindre 1000 atm. Les fragments d'intestin de Lapin ou de Souris (dont les comportements étaient très voisins) étaient enfermés dans des tubes laboratoire en verre, pleins de liquide de Tyrode et reliés à la cavité des bombes par un sas permettant l'équilibre des pressions en évitant toute souillure ou dilution du liquide physiologique; les objets étaient portés aux pressions désirées en 20 à 50 s et observées 25 à 40 s après retour à la pression normale. Le résultat des expériences était observé d'abord à vue, puis des diagrammes étaient enregistrés pour vérifier la régularité des mouvements du fragment intestinal.

Les fragments comprimés étaient comparés à des témoins placés dans des tubes laboratoire à la même température (39°,5). Si l'anoxie relative diminuait les mouvements elle permettait cependant de les observer toujours très nettement et de façon continue pendant des temps égaux aux périodes de compression. L'échelle des pressions a été explorée jusqu'à 1000 atm et cette pression est supportée sans dommage; la pression de 250 atm est sans action après 40 mn. Le temps de reprise des mouvements est fonction directe de la durée et de la valeur de la pression, mais la réversibilité a toujours été observée en 45 s à 9 mn selon les cas; enfin les diagrammes ont montré la persistance d'amples mouvements rythmiques pendant plusieurs heures après des pressions variant entre 700 et 900 atm.

Bien que ne disposant pas actuellement d'une bombe à hublots et que nous n'ayons pu suivre ce qui se passe pendant la compression, toutes nos expériences indiquent qu'il se produit bien une suspension réversible des mouvements de l'intestin. Nous n'avons pas trouvé, contrairement à notre attente, de différence significative dans la sensibilité de fragments d'intestin soumis à des pressions égales, à 23 et à 39°,5; la brusque variation de température impliquée par un réchauffement nécessairement très rapide est évidemment un facteur défavorable à l'analyse de la signification des résultats.

D'une étude systématique de la relation pression/temps nous extrayons les résultats suivants :

Pression (atm.).	Temps de compression (mn.).	Temps de retour.	Pression (atm.).	Temps de compression (mn.).	Temps de retour.
950.....	4	1 mn 20 s	500.....	15	2 mn
900.....	5	40 s	400.....	17	40 s
800.....	7	40 s	300.....	30	3 mn 40 s
700.....	10	1 mn 30 s	250.....	40	non narcosé
600.....	12	1 mn 15 s			

La courbe représentative serait asymptote pour les faibles pressions (300 atm) et sa pente augmenterait nettement à partir de 400 atm. D'autre part, la détermination du temps de réversibilité à temps de compression constant de 15 mn (qui nous plaçait toujours dans un domaine narcotique au-dessus de 500 atm) pour des pressions de 500 à 1000 atm, montre la relation suivante :

$$\text{temps de réversibilité} = \text{temps de narcose} - \text{temps seuil à 500 atm.}$$

La pression provoque donc une modification cytoplasmique dont les effets se somment : une pression faible de 300 atm peut, pendant un temps suffisamment long, produire une action analogue à celle obtenue plus rapidement à 1000 atm; on peut penser que la courbe pression/temps est un reflet d'une vitesse de réaction de transformation du cytoplasme. On peut noter que dans cet équilibre la réaction de retour à l'état initial est plus rapide que la réaction de transformation, tout au moins dans la partie de la courbe que nous avons étudiée. Remarquons d'ailleurs que ce n'est pas toujours le cas dans la baronarcose puisque chez les larves de Batraciens, F. H. Johnson et E. A. Flagler <sup>(10)</sup> et nous-mêmes (observations inédites) avons observé une sensibilité beaucoup plus grande que celle de l'intestin isolé avec une narcose se prolongeant pendant 8 mn après une compression de 3 mn à 300 atm. Il est donc possible qu'à des pressions dépassant 1000 atm on retrouve une sensibilité analogue pour l'intestin d'homéotherme. La contractilité de ce dernier organe est également moins sensible à la pression que ne l'est la caryocinèse végétale.



Nous réservons d'ailleurs à un prochain travail l'analyse de la signification de la loi pression/temps chez divers objets, ainsi que l'étude de ses relations avec la loi d'excitabilité.

En dehors de l'intérêt attaché à l'étude de ces problèmes spéciaux à la baronarcose la résistance de l'intestin isolé va permettre l'analyse de l'interaction entre les effets de la pression et ceux des substances agissant sur le système nerveux autonome. On pourrait en attendre quelques éclaircissements relatifs au mécanisme d'action de certaines de ces substances. A cet effet un appareillage permettant l'enregistrement et la circulation de liquides physiologiques sous haute pression est à l'étude.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Mém. Ind. chim. État*, 31, 1944, p. 384-423.

(<sup>2</sup>) *Les facteurs de la cytonarcose* in *Exposés actuels de Biologie cellulaire*, Paris, 1956, p. 275-361.

(<sup>3</sup>) *Biol. Bull.*, 91, 1946, p. 145-169.

(<sup>4</sup>) *Recherches sur quelques problèmes de Pharmacodynamie comparée* (Thèse Doctorat ès sciences, Poitiers, 1950.)

(<sup>5</sup>) *Recherches expérimentales sur les conditions physiques de la vie dans les eaux*. Paris, 1891.

(<sup>6</sup>) *Recherches expérimentales sur les réactions des êtres vivants aux fortes pressions* (Thèse Doctorat ès sciences, Paris, 1930.)

(<sup>7</sup>) *Amer. J. Physiol.*, 93, 1930, p. 90-96.

(<sup>8</sup>) *Pflüg. Arch.*, 238, 1936, p. 441-451.

(<sup>9</sup>) *The kinetic basis of molecular biology*, New-York, 1954.

(<sup>10</sup>) *J. cell. comp. physiol.*, 37, 1951, p. 15-25.

(Laboratoire de Physiologie végétale et de Physiologie cellulaire,  
Faculté des Sciences, Poitiers.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude du développement progressif, après la naissance, du pouvoir adrénalinogène des cellules de la médullo surrénale chez le Chien.*

Note (\*) de MM. **JEAN MALMEJAC**, **GEORGES NEVERRE** et **MICHEL BIANCHI**, présentée par M. Robert Courrier.

Les glandes médullo-surrénales de chien adulte sécrètent surtout de l'adrénaline. Ce pouvoir adrénalinogène des cellules chromaffines ne se développe que progressivement après la naissance : il n'atteint sa pleine valeur que vers l'âge de deux mois.

Les glandes médullo-surrénales du chien adulte *sécrètent surtout de l'adrénaline*. Celle-ci représente toujours de 90 à 95 % du mélange des amines hypertensives mises en circulation dans les conditions physiologiques.

Nous avons vérifié le fait pour la sécrétion dite de « repos »<sup>(1)</sup>, dans la lutte contre l'hypotension<sup>(2)</sup>, pendant l'excitation centrifuge des nerfs grand et petit splanchniques<sup>(3)</sup>, sous l'effet d'agents chimiques divers<sup>(4)</sup>.

La sécrétion d'une faible quantité de noradrénaline (moins de 10 % du mélange) peut être attribuée, nous semble-t-il, au fait que les cellules de la médullo surrénale ont une origine identique à celle des éléments post-ganglionnaires ortho-sympathiques adrénergiques<sup>(5)</sup>. Les expériences que nous avons poursuivies chez de jeunes chiens, depuis leur naissance jusqu'à l'âge de deux mois, viennent à l'appui de cette conception<sup>(6)</sup>.

Il a déjà été constaté que les glandes surrénales d'animaux nouveaux-nés sont particulièrement riches en noradrénaline [P. Holton, 1951<sup>(7)</sup>]; D. M. Shepherd et G. B. West, 1951<sup>(8)</sup>; T. Ozaki, 1956<sup>(9)</sup>]. Nous avons vérifié le fait chez de jeunes chiens<sup>(10)</sup> en complétant cette recherche *par un dosage des amines hypertensives dans le sang efférent surrénal*.

La méthode de dosage est celle de H. Weil-Malherbe et A. D. Bone (1952)<sup>(11)</sup> dont nous avons longuement éprouvé la précision. Les poids des chiens les plus petits sur lesquels nous avons eu à opérer (chiens prématurés) étant de l'ordre de 220 à 250 g, il était impossible de cathétériser directement une veine surrénale. Nous avons donc eu recours à un procédé dérivé de celui de la « pocket cava » par transformation de la veine cave inférieure en cul-de-sac au niveau de l'abouchement des veines surrénales, après ligature de toutes les autres collatérales veineuses. Par ponction de ce cul-de-sac on recueille ainsi le sang efférent surrénal; le débit veineux glandulaire est mesuré et les quantités d'adrénaline et de noradrénaline détectées sont rapportées au kilogramme corporel et à la minute, comme nous le faisons chez le chien adulte.

Les résultats (tableau) montrent que les taux de noradrénaline sont très élevés par rapport à ce qui est observé chez l'adulte. Chez le chien prématuré, la noradrénaline représente, en effet, 75 % de la sécrétion, la glande surrénale contenant elle-même 85 à 90 % de noradrénaline. Dans les 24 ou 48 h après la naissance la noradrénaline représente encore 60 % des produits sécrétés par la médullo surrénale. Ce taux baisse alors progressivement dans les semaines après la naissance dans le temps même où l'adrénaline est sécrétée en plus grande quantité. Il tombe à 30-40 % après 5-7 jours, puis à 25 % après 15 jours. La diminution du pourcentage de noradrénaline devient alors très lente. La noradrénaline représente encore 20-25 % du mélange après 25 jours et 15 à 20 % après 45 jours. Le développement des processus de méthylation de la noradrénaline, avec production d'adrénaline par les cellules chromaffines, est progressif *après la naissance*. Plus de deux mois sont nécessaires pour atteindre les valeurs du rapport adrénaline-noradrénaline constatées chez l'animal adulte.

*Taux d'adrénaline et de noradrénaline  
dans le sang efférent des deux glandes surrénales.  
En microgrammes par kilogramme et par minute.  
A. adrénaline; N, noradrénaline.*

Prématuré. ....	$\left\{ \begin{array}{l} A = 0,270 = 25 \% \\ N = 0,810 = 75 \end{array} \right.$	8 jours. ....	$\left\{ \begin{array}{l} A = 0,470 = 63 \% \\ N = 0,280 = 37 \end{array} \right.$
1 jour. ....	$\left\{ \begin{array}{l} A = 0,063 = 44 \\ N = 0,079 = 56 \end{array} \right.$	12 jours. ....	$\left\{ \begin{array}{l} A = 0,124 = 68 \\ N = 0,060 = 32 \end{array} \right.$
4 jours. ....	$\left\{ \begin{array}{l} A = 0,086 = 45 \\ N = 0,106 = 55 \end{array} \right.$	24 jours. ....	$\left\{ \begin{array}{l} A = 0,192 = 76 \\ N = 0,060 = 24 \end{array} \right.$
5 jours. ....	$\left\{ \begin{array}{l} A = 0,467 = 60 \\ N = 0,318 = 40 \end{array} \right.$	45 jours. ....	$\left\{ \begin{array}{l} A = 0,885 = 81 \\ N = 0,206 = 19 \end{array} \right.$

Fait important, les nerfs sécréteurs de la médullo surrénale sont pourtant actifs dès la naissance. On en juge au cours d'épreuves d'asphyxie ou d'hypotension qui provoquent une forte hyperactivité médullo surrénale. Mais dans ces cas la noradrénaline constitue toujours, contrairement à ce qui est observé chez le chien adulte, un pourcentage élevé des amines hypertensives sécrétées : 40 à 60 %.

Dans le temps même où se développent les propriétés adrénalino-sécrétrices de glandes surrénales de jeunes chiens, celles noradrénalino sécrétrices diminuent jusqu'au moment où elles ne représentent plus, chez l'animal adulte, qu'un processus sécrétoire secondaire, comparable à celui de tout élément orthosympathique post-ganglionnaire.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(1) J. MALMEJAC, G. NEVERRE, M. BIANCHI et H. BOITEAU, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1940 et *J. Physiologie*, 49, 1957, p. 290.

(2) J. MALMEJAC, G. NEVERRE et M. BIANCHI, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 2202.

(3) J. MALMEJAC, G. NEVERRE et A. GROSS, *C. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 425; J. MALMEJAC, G. NEVERRE et M. BIANCHI, *C. R. Soc. Biol.*, 1957 (sous presse).

(4) J. MALMEJAC, *Pharmacodynamie de l'adrénalino et de la noradrénalino-sécrétion*. Rapport au Symposium sur médullo surrénale, Lyon, octobre 1957 (sous presse).

(5) J. MALMEJAC, G. NEVERRE, M. BIANCHI et D. BONNET, *C. R. Soc. Biol.*, Alger, février 1957 (sous presse).

(6) Dans leur ensemble les résultats que nous avons obtenus sous des formes diverses sont peu favorables à la notion d'une « dualité » médullo surrénale, avec cellules adrénalino et noradrénalino sécrétrices dotées de commandes nerveuses spécialisées.

(7) *Nature*, London, 167, 1951, p. 858.

(8) *Brit. J. Pharmacol.*, 6, 1951, p. 665.

(9) *Tohoku J. exper. Méd.*, 63, 1956, p. 241.

(10) Le dosage des amines hypertensives dans les glandes surrénales a été réalisé suivant la technique chromatographique de T. B. B. Crawford et A. S. Outschoorn (*Brit. J. Pharmacol.*, 6, 1951, p. 8) suivie d'élution et d'essai des échantillons sur un chien sensibilisé et stabilisé par injection préalable d'atropine et de bitartrate d'ergotamine. A la naissance,

chez le chien, les glandes surrénales renferment 80 à 90 % de noradrénaline parmi les catéchols hypertensifs.

(<sup>11</sup>) *Biochem. J.*, **51**, 1952, p. 311.

(Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine, Alger.)

NUTRITION. — *Carence et subcarence en biotine; leurs rapports avec l'histopathologie testiculaire chez le Rat albinos*. Note (\*) de M. **RENÉ COMMUNAL**, présentée par M. Clément Bressou.

Les carences en biotine entraînent chez le Rat de plus ou moins sérieuses altérations de l'appareil génital mâle avec atrophie testiculaire, développement ralenti des tubes séminifères, retard et diminution de la spermiogénèse et enfin anomalies de la lignée séminale (<sup>1</sup>).

Ces lésions histologiques évoluent de façon synchrone avec des troubles cliniques :

1° Troubles cutanés : poil piqué, lunettes, dépilations, dermatite séborrhéique (apparition avec le maximum de fréquence du 20<sup>e</sup> au 25<sup>e</sup> jour après le sevrage à 5 semaines);

2° Perchage et voussure (du 45<sup>e</sup> au 50<sup>e</sup> jour);

3° Gène fonctionnelle (du 55<sup>e</sup> au 67<sup>e</sup> jour);

4° Paralysie ou paraplégie (du 75<sup>e</sup> au 85<sup>e</sup> jour) (<sup>2</sup>).

L'étude de cinq Rats témoins révèle trois seuils physiologiques normaux, à la 2<sup>e</sup>, 4<sup>e</sup> et 7<sup>e</sup> semaine de la gamétogénèse, avec, à ces stades, un infléchissement du développement testiculaire. Ces caps sensibles marquent chez les animaux malades, l'apparition des syndromes cliniques majeurs.

L'examen comparatif de la carence totale et de la sub-carence révèle des différences importantes au cours de la spermatogénèse et de la spermiogénèse.

1. CARENCE TOTALE. — La carence s'installe par à-coups et, après des périodes de rémission, devient définitive à partir de la 8<sup>e</sup> semaine quand les animaux ne meurent pas avant.

Le seuil critique de 4 semaines montre de notables lésions de l'épithélium séminifère et correspond à l'époque où la carence entraîne la stérilité complète constatée en cours d'expérience.

Le syncytium de Sertoli et la glande diastématique sont atteints dès la 1<sup>re</sup> semaine d'avitaminose.

Les cellules de Leydig paraissent très sensibles et sont en général touchées 8 jours avant les tubes séminifères : leur sécrétion semble se prolonger jusqu'à la 8<sup>e</sup> semaine. Si l'excrétion est probablement amoindrie d'après l'état des altérations cytologiques, elle n'est pas abolie car les animaux conservent leur instinct génésique.

Les anomalies tubulaires évoluent de façon centripète et sont multiples,

surtout *au niveau des spermatides* avec atteinte de l'appareil de Golgi et de ses dérivés (idiosome, granules proacrosomiques et acrosomiques, capuchon céphalique, centrioles).

2. SUB-CARENCE. — La sub-carence évoluant plus lentement, nous a permis de suivre cliniquement des animaux malades jusqu'à leur mort et des individus ayant guéri de troubles évidents.

1° *Animaux malades*. — Tous les rats atteints de lésions sérieuses sont morts en présentant les signes carencoides classiques. L'étude histologique des testicules montre les mêmes types d'altérations que chez les animaux en carence totale.

Nous notons cependant que si cette dernière entraîne une anarchie cytologique des spermatides, la sub-carence frappe principalement l'évolution des cellules séminales *dès le stade des spermatogonies*. Les mitoses spermatogoniales sont rares. Le développement des spermatocytes primaires paraît bloqué au début de la prophase, prolongeant ainsi la phase de croissance, et retardant la méiose. Les lignées des jeunes spermatides de remplacement sont pauvres, d'où l'aspect sénile de certains tubes.

2° *Animaux guéris*. — Malgré la guérison clinique, les animaux sont plutôt « blanchis ». Les lésions histologiques existent, quoique plus bénignes.

L'évolution des spermatocytes primaires est marquée par une forte réduction des mitoses.

La glande diastématique est fortement touchée avec atrophie ou turgescence des cellules de Leydig dont les noyaux sont fréquemment pycnotiques.

Ces premières constatations histopathologiques nous autorisent à penser que la carence totale frappe brutalement les cellules sexuelles. C'est un « accident mortel ». Par contre, la sub-carence, plus lente et insidieuse lèse la lignée spermatique plus profondément, dès ses premiers stades évolutifs. C'est une « affection chronique ». Les rats peuvent guérir leurs lésions cliniques, mais conservent des altérations testiculaires.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) P. DELOST et T. TERROINE, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 9-10 et 907-910.

(<sup>2</sup>) *Ann. Inst. Agr. Algérie*, 1955, fasc. 1; 1956, fasc. 5-6.

(Centre de Recherches Zootechniques, Alger.)

BIOLOGIE MARINE. — *Sur les progrès des espèces septentrionales dans le bios intercotidal ibérique : situation en 1956-1957*. Note de M. ÉDOUARD FISCHER-PIETTE, transmise par M. Louis Fage.

Les phénomènes actuellement en cours, qui ont déjà donné lieu à deux Notes (<sup>1</sup>), sont étudiés maintenant, non plus seulement sur la côte Nord d'Espagne, mais aussi sur la côte portugaise jusqu'à Lisbonne, et il s'avère

qu'ils y sont tout aussi intenses. De sorte que, quand on part de la Galice, contrée de caractère septentrional, et qu'on se dirige soit vers l'un, soit vers l'autre des deux domaines méridionaux qui l'entourent (côte basque et Sud-Portugal), on voit d'année en année s'accroître le caractère nordique du bios intercotidal.

Cet accroissement se fait de deux façons. Plus grande prospérité des populations préexistantes (densités de population; tailles maxima atteintes); extension du domaine peuplé (par exemple une espèce des rochers semi-exposés gagnera du terrain vers les points battus), qui chez certaines espèces (pas chez toutes) comporte en outre un déplacement de la frontière méridionale.

Citons quelques cas de nouveaux progrès d'espèces septentrionales, par rapport à l'an dernier.

Prenons les Lichens jaunes marins et les populations intercotidales de Lichens jaunes terrestres. En 1949, ils faisaient entièrement défaut, sur la côte Nord d'Espagne, de la frontière française à Luarca, c'est-à-dire sur 400 km. Nous avons dit dans nos Notes précédentes que *Xanthoria parietina* et *Caloplaca marina* avaient reparu de place en place, la première dans toute la lacune et la seconde sur 320 km. Maintenant *Caloplaca aurantia* et *C. citrina* aussi sont présentes sur toute la côte (elles avaient d'ailleurs amorcé leur développement en même temps que les deux autres espèces, mais bien plus faiblement). Chaque année les populations de ces quatre Lichens se renforcent, non seulement dans l'ancienne lacune, mais aussi en Galice, qui devient à ce point de vue (et à d'autres) plus « septentrionale » encore qu'elle n'était en 1949.

L'Algue *Laminaria cloustoni*, qui à la fin du siècle précédent était prospère sur la côte Nord d'Espagne au moins de San Vicente à Ribadeo, n'existait plus en 1955 que de Salinas (près Aviles) à La Corogne; elle a regagné 150 km, jusqu'à Ubiarco (où elle existait en 1949 mais d'où elle avait disparu ensuite); à partir de La Corogne en direction du Sud, elle est partout présente jusqu'à Buarcos au Portugal, ayant gagné 370 km par rapport à 1955 où elle faisait défaut d'un bout à l'autre; cette absence avait déjà été constatée en 1928 par Hamel <sup>(2)</sup> qui opérait dans la région de Vigo, mais en 1931 il y avait probablement déjà eu une situation équivalente à l'état actuel car Lami <sup>(3)</sup>, opérant dans le Nord du Portugal, l'y avait trouvée, de la frontière à Buarcos.

Aux progrès de l'Algue *Fucus vesiculosus*, déjà signalés et qui continuent, s'ajoute maintenant une transformation morphologique. Disons d'abord que les populations méridionales de cette espèce présentent généralement un aspect très particulier : longues lanières molles, larges et pendantes, très peu ramifiées, à fructifications rappelant souvent celles de *F. serratus*, et dépourvues de vésicules. Or, en plusieurs localités ces populations

commencent à prendre un aspect plus nordique, par acquisition de quelques vésicules, dont la fréquence s'accroît d'une visite à la suivante.

*Pelvetia canaliculata*, qui continue elle aussi ses progrès, les étend maintenant à la Galice même.

Le Crustacé Cirripède septentrional *Balanus balanoides*, qui en Espagne est étroitement confiné en Galice (voir Fischer-Piette et Prenant, 1956), n'y vivait que dans des estuaires et ports. En 1956 il a commencé à gagner la côte ouverte et en 1957 il y est considérablement plus abondant.

Le Mollusque septentrional *Littorina rudis* conquiert partout de nouvelles portions de territoire et partout aussi sa taille et sa densité de population ne cessent d'augmenter, même en Galice où il surpasse sa prospérité de 1949.

Le Tuniciér nordique *Dendrodoa grossularia*, qui, en 1949, semblait faire défaut en Espagne (il est admis d'ailleurs que sa frontière Sud est dans la région de Quiberon), attire maintenant l'attention par son abondance en plusieurs stations de Galice, et s'étend d'une année à l'autre.

On voit que les faits de septentrionalisation, vraiment inattendus, auxquels nous assistons maintenant après avoir assisté au phénomène inverse, sont d'une ampleur remarquable, qui s'étend à la Galice même : en plus de la « re-septentrionalisation » des deux régions qui l'encadrent, on assiste maintenant à une « sur-septentrionalisation » de la Galice.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 447; 242, 1956, p. 2782.

(<sup>2</sup>) *Revue algologique*, 4, 1928, p. 81-95.

(<sup>3</sup>) *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 1442.

GÉNÉTIQUE. — *La pénétration de l'acide nucléique dans les bactéries réceptrices au cours des transformations interspécifiques*. Note (\*) de M. **PIERRE SCHAEFFER**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Un même nombre de molécules d'ADN transformant radioactif pénètre dans les bactéries d'une culture compétente, que l'ADN transformant soit d'origine homo- ou hétérospécifique. Il s'ensuit que la fréquence très faible des transformations interspécifiques doit s'expliquer par une synapse défectueuse des ADN des bactéries donneuses et réceptrices.

On peut mettre en évidence, chez des bactéries du genre *Hæmophilus*, des transformations interspécifiques (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>); elles ne diffèrent des transformations intraspécifiques connues antérieurement que par leur fréquence beaucoup plus faible (<sup>1</sup>). Quelle peut être la cause de l'extrême inégalité des fréquences des transformations des deux types ? On peut penser, soit à un défaut de pénétration dans la bactérie réceptrice d'un acide désoxyribonucléique (ADN) hétérospécifique, soit à un appariement défectueux



des ADN du donneur et du récepteur, causé par des différences structurales. Des raisons indirectes existaient déjà de préférer la deuxième interprétation <sup>(3)</sup>; la première se trouve définitivement exclue par l'expérience rapportée dans cette Note. Dans cette expérience, la pénétration <sup>(4)</sup> du principe transformant dans les bactéries réceptrices était directement mesurée grâce à l'emploi d'ADN marqués au radiophosphore.

Une culture compétente de la souche Rd de *H. influenzae* est divisée en trois parties qui sont simultanément traitées, chacune par un ADN radioactif différent (concentration finale en ADN dans tous les cas : 0,2 µg/ml). Ces ADN transformants, hautement purifiés et de radioactivité spécifique connue, proviennent de mutants résistants à la streptomycine (Sm) de la souche réceptrice elle-même, et de l'une ou l'autre de deux souches, P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub>, de *H. para-influenzae*, connues pour transformer Rd avec des fréquences inégales <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>. Après 10 mn d'incubation, les cultures traitées sont plongées dans la glace. Sur chacune d'elles, on détermine : *a.* le nombre total de bactéries viables; *b.* le nombre de bactéries Sm-résistantes, après expression du caractère de résistance nouvellement acquis (le rapport de ce dernier nombre au premier mesure la fréquence de la transformation); *c.* la radioactivité retenue par les bactéries après lavages répétés et traitement par la désoxyribonucléase <sup>(5)</sup>. Le nombre de molécules d'ADN fixées par unité de volume (15 ml) de culture est alors calculé à partir de la radioactivité spécifique de l'ADN considéré (généralement comprise entre 2 et 5 mC/mg de phosphore d'ADN), en admettant une valeur commune de 15 millions pour le poids moléculaire des trois ADN <sup>(6)</sup>. Les résultats d'une expérience typique sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Souche origine de l'ADN radioactif.	Fréquence de la transformation.	Nombre de molécules d'ADN irréversiblement fixées par 15 ml de culture.	Nombre de bactéries transformées dans 15 ml de culture.	Nombre de molécules d'ADN fixées par bactérie transformée.
Rd/Sm . . . . .	1/250	2,3 . 10 <sup>9</sup>	1,9 . 10 <sup>7</sup>	120 (*)
P <sub>1</sub> /Sm . . . . .	1/50 000	1,6 »	9,5 . 10 <sup>4</sup>	17 000
P <sub>2</sub> /Sm . . . . .	1/900 000	1,4 »	5,4 . 10 <sup>3</sup>	260 000

(\*) Valeur en bon accord avec celle (200) rapportée par Goodgal et Herriott <sup>(5)</sup>; ces auteurs admettaient alors un poids moléculaire de 6 millions.

On voit que, à un facteur inférieur à 2 près, la pénétration de l'ADN dans les bactéries est la même quelle que soit l'origine de l'ADN, alors que la fréquence de transformation varie énormément avec cette origine. Les différences de fréquence observées ne peuvent donc être imputées qu'à un phénomène intrabactérien; ce dernier nous semble devoir être la synapse, ou appariement de l'ADN transformant avec une structure

complémentaire dans la bactérie réceptrice. De l'étendue de cette synapse dépendrait la probabilité de « l'erreur » dans la duplication de l'ADN de la bactérie réceptrice, c'est-à-dire en définitive la fréquence de la transformation.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) P. SCHAEFFER et E. RITZ, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1491.

(<sup>2</sup>) G. LEIDY, E. HAHN et H. E. ALEXANDER, *J. Exper. Med.*, 104, 1956, p. 305-320.

(<sup>3</sup>) P. SCHAEFFER, *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 192-211.

(<sup>4</sup>) Par pénétration de l'ADN, il faut entendre sa fixation par les bactéries réceptrices et sa rétention sous une forme résistant à la désoxyribonucléase.

(<sup>5</sup>) S. H. GOODGAL et R. M. HERRIOTT, *The chemical basis of heredity*, The Johns Hopkins Press, 1957, p. 336-340.

(<sup>6</sup>) Cette valeur du poids moléculaire est celle obtenue récemment par Herriott (communication verbale).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Rôle des  $\beta$ -globulines plasmatiques dans le transport du fer utilisé par les cellules érythroformatrices*. Note de M. CLAUDE PAOLETTI (<sup>1</sup>), présentée par M. René Fabre.

Le fer est utilisé préférentiellement *in vitro* par des réticulocytes de lapin ou des érythrocytes nucléés d'oiseaux après combinaison aux  $\beta$ -globulines métallobindantes. Cette protéine joue donc un rôle fondamental dans la synthèse de l'hémoglobine.

Le plasma offre vis-à-vis du fer une capacité de fixation limitée (350-400  $\mu$ g % chez le lapin); cette propriété est due à une  $\beta$ -globuline ferrofixatrice spécifique (S); ce travail a pour but de prouver que cette protéine intervient dans la pénétration du fer à l'intérieur des cellules érythroformatrices et dans l'utilisation de cet élément pour la synthèse de l'hémoglobine.

Le principe des expérimentations réalisées consiste à suivre *in vitro*, par l'emploi d'un traceur radio-actif <sup>59</sup>Fe, l'incorporation de fer lié ou non, sous forme de complexe fer- $\beta$ -globuline (CFS), dans les réticulocytes du lapin ou dans les érythrocytes nucléés du coq, cellules capables d'effectuer la synthèse de l'hémoglobine.

1. *Synthèse en présence ou en l'absence du C.F. S.* — Des réticulocytes prélevés à un même lapin sont répartis soit dans le plasma des animaux dont ils proviennent, soit dans un milieu artificiel isotonique à base de solution de Locke tamponné à pH physiologique par un système borate, acide borique, acide ascorbique, capable de maintenir le fer en solution. Dans ce cas, le traceur est ajouté en solution ionique ou combiné à un faible volume de plasma (0,10 ml) suffisant pour le lier sous forme de C.F.S. Le volume final de chaque milieu de synthèse est 16,2 ml. Le tableau I

montre que l'utilisation du fer est considérablement diminuée quand il n'est pas lié à S. Ce phénomène n'est pas dû à un blocage par les constituants du milieu artificiel des enzymes responsables de la biosynthèse porphyrinique puisque l'incorporation dans l'hémine du glycolle  $\alpha^{14}\text{C}$  est identique d'une synthèse à l'autre. Il existe donc une dissociation entre l'incorporation de fer et celle du glycolle dans l'hémoglobine <sup>(2)</sup>.

Conditions expérimentale,	% $^{59}\text{Fe}$ initial retrouvé dans cellules.	Hémine cristallisée		% témoin		
		$^{59}\text{Fe}$ (c/min/mg).	$^{14}\text{C}$	$^{59}\text{Fe}$ dans cellules.	hémine	
					$^{59}\text{Fe}$ .	$^{14}\text{C}$ .
I. — <i>Addition de <math>^{59}\text{Fe}</math> sous forme ionique ou sous forme de complexe avec la sidérophiline</i>						
A. Cellules dans plasma; $^{59}\text{Fe}$ lié sous forme de C. F. S. (témoin).....	62,6	1380	348	100	100	100
B. Cellules dans tampon boraté; $^{59}\text{Fe}$ lié sous forme de C. F. S....	56,4	978	354	90,0	70,0	100
C. Cellule dans tampon boraté; $^{59}\text{Fe}$ non lié à S.....	14,5	170	362	23,2	12,3	100
II. — <i>Addition de <math>^{59}\text{Fe}</math> à un plasma saturé ou non au préalable par du fer.</i>						
$^{59}\text{Fe}$ avant fer non radioactif.....	24,7	292	695	100	100	100
$^{59}\text{Fe}$ après fer non radioactif....	8,9	90	695	30,0	30,8	100

I. — Hémoglobine, 6,9 g %; hématocr., 26 %; réticul., 9,2 %; fer extra-globulaire : A, 155  $\mu\text{g}$  % B et C, 200  $\mu\text{g}$  %.

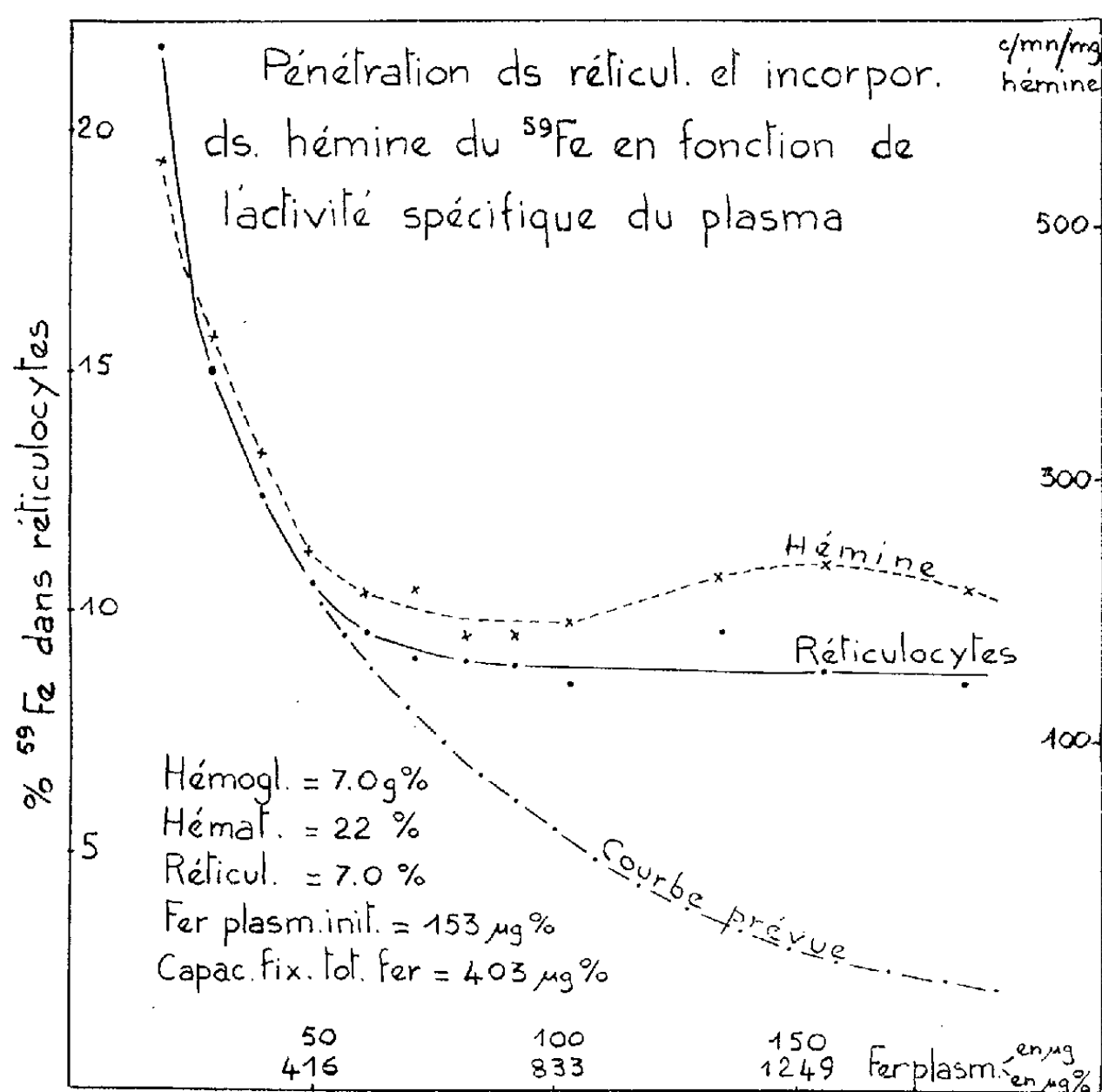
II. — Hémoglobine, 10,8 g %; hématocr., 26,5 %; fer plasmat., 250  $\mu\text{g}$  g %; par synthèse : 15 ml sang, 16,7 ml volume total. Addition de 100  $\mu\text{g}$  de fer (sel de Mohr dans eau distillée, acide ascorbique).

I et II sont des expériences indépendantes.

2. *Synthèse en présence de sidérophiline saturée par du fer.* — a. Puisque le pouvoir de fixation du fer par S est limité, il est possible de saturer complètement cette protéine dans le plasma par addition de fer non radioactif; par la suite, le radiofer en excès ne se fixera plus sur S; il se trouvera dans le plasma sous une forme mal déterminée, ionique ou lâchement combinée à des protéines autres que S. Si l'on compare l'utilisation par les cellules érythroïtiques du traceur placé dans ces conditions à l'utilisation de ce même radioélément ajouté au plasma *avant* le fer non radioactif, et par conséquent lié à S, on prouve que, dans ce dernier cas, le traceur provenant du C. F. S. est beaucoup mieux utilisé (tableau II).

Cependant, l'incorporation de  $^{59}\text{Fe}$  est notable même à partir d'un plasma préalablement saturé. Ce phénomène est dû à ce que la fixation du fer à S étant partiellement réversible, il y a un échange faible mais constant entre le fer du C. F. S. et le fer non lié (résultats non publiés).

b. Des réticulocytes ou des érythrocytes nucléés de même origine sont répartis en échantillons identiques dans un plasma marqué par  $^{59}\text{Fe}$  lié à S. Puis ce plasma reçoit d'un échantillon à l'autre des quantités croissantes de fer non radioactif de sorte que la valeur de la concentration du fer plasmatique s'élève progressivement de 250  $\mu\text{g} \%$  valeur physiologique, pour le premier échantillon, à plus de 1000  $\mu\text{g} \%$  pour le dernier. Dans ces conditions, l'activité spécifique du traceur diminuant sans cesse, son incorporation dans les cellules devrait diminuer de façon inversement proportionnelle à la quantité de fer présente.



La figure 1 montre qu'il n'en est rien et qu'à partir d'une concentration plasmatique de 400  $\mu\text{g} \%$  environ, qui est justement la capacité de fixation totale du fer par le plasma, l'incorporation de  $^{59}\text{Fe}$  dans les cellules et dans l'hémine, loin de diminuer, reste approximativement constante; ces résultats s'interprètent alors en admettant que tout le fer ajouté au-delà de la concentration critique n'étant plus lié à S, ne peut plus être consommé par les cellules.

Notons enfin que, contrairement aux constatations publiées par certains auteurs <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup> et <sup>(5)</sup>, le fer n'active que faiblement, dans les conditions expérimentales décrites, la synthèse hémoglobinique évaluée par l'incor-

poration du glyco-colle  $\alpha$ — $^{14}\text{C}$  dans la protoporphyrine et que le sang de coq doué également de la propriété de fixer le fer grâce à une protéine métallofixatrice plasmatique, a fourni des résultats analogues aux précédents.

La mise en évidence du rôle fondamental des  $\beta$ -globulines dans l'érythropoïèse, permet de supposer qu'il peut exister à l'origine de certaines anémies, une perturbation des propriétés physicochimiques de ces protéines.

(<sup>1</sup>) Avec l'aide technique de M<sup>lle</sup> J. Schlumberger.

(<sup>2</sup>) CL. PAOLETTI, R. TRUHAUT, M. BOIRON et M. TUBIANA, *C. R. Soc. Biol.*, (sous presse).

(<sup>3</sup>) G. H. ELLIS, C. S. BRANDT et E. S. THACKER, *Science*, 119, 1954, p. 94.

(<sup>4</sup>) D. SHEMIN, *Porphyrin biosynthesis and metabolism*.—Ciba Foundat., 1955, p. 23.

(<sup>5</sup>) W. N. JENSEN, H. ASHENBRUCKER, G. E. CARTWRIGHT et M. M. WINTROBE, *J. Lab. Clin. Med.*, 42, 1953, p. 833.

(Laboratoire de Toxicologie et d'Hygiène industrielle,  
Faculté de Pharmacie, Paris.)

**PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Action des polysaccharides  $S_{11}$  du pneumocoque et C du streptocoque sur des solutions de collagène A.** Note (\*) de M<sup>lle</sup> SUZANNE BAZIN et M. ALBERT DELAUNAY, transmise par M. Gaston Ramon.

Au cours de recherches antérieures, nous avons examiné les combinaisons qui prennent place quand on ajoute, *in vitro*, à des solutions de collagène A, divers polysides bactériens (<sup>1</sup>). Il nous a paru intéressant d'étendre nos résultats en voyant ce que donnent, dans les mêmes conditions, le polysaccharide  $S_{11}$  du pneumocoque et le polysaccharide C du streptocoque. Le premier, beaucoup étudié à propos de la paralysie immunologique (<sup>2</sup>), serait capable, *in vivo*, de se fixer sur les fibres de réticuline et de collagène (<sup>3</sup>). Le second, au contraire, se verrait rapidement éliminé de l'organisme où, par injection, il a été introduit (<sup>4</sup>).

**A. MATÉRIEL UTILISÉ. — 1° Collagène.** — Nous nous sommes servis, cette fois encore, de solutions de collagène A (<sup>1</sup>).

**2° Polysaccharides.** — Le polysaccharide capsulaire  $S_{11}$  a été extrait du pneumocoque smooth type II, selon la technique de L. D. Felton et coll. (<sup>5</sup>). Le polysaccharide C a été retiré du streptocoque souche *Williams* d'après les indications de A. T. Fuller (<sup>6</sup>).

**B. TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — 1. Précipitation.** — À des solutions de collagène A sont ajoutées, en volume égal mais à des concentrations variables, des solutions des polysaccharides  $S_{11}$  et C; les précipités formés sont séparés par centrifugation. *a.* Dans les surnageants, nous avons cherché à détecter le reliquat des deux corps originels : le collagène par addition de  $\text{ClNa}$ , le polysaccharide par une réaction de *Molisch*; de cette façon, nous avons été en mesure de déterminer la dose optimum précipitante, c'est-à-dire la quantité la

plus faible de polysaccharide qui entraîne la précipitation complète du collagène. *b.* Dans un second temps, nous avons mélangé en tubes, à des pH variables, une solution de collagène et la dose précipitante optimum de chaque polysaccharide; ainsi, nous avons pu connaître l'influence du pH sur la précipitation. Pour les  $\text{pH} \leq 4,3$ , collagène et polyoside étaient, avant emploi, ajustés au même pH. Pour les  $\text{pH} \geq 5$ , le pH de la solution de polyoside était seul ajusté (la solution de collagène gardant son pH normal de 4,3); la mesure du pH final était faite après mélange des deux corps.

2. *Précipités.* — Des précipités obtenus en présence de la dose précipitante optimum de polysaccharide sont centrifugés et lavés, à plusieurs reprises, par de l'eau amenée au pH de précipitation; puis leur *stabilité* est établie de la façon suivante. *a.* Les uns, remis en suspension dans de l'eau amenée au pH du milieu de précipitation, sont soumis à l'action de la *chaleur*. Est notée la température qui provoque une contraction ou une dissolution immédiate. *b.* D'autres précipités sont repris par des solutions, en concentrations variables, de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ ; est notée la concentration saline qui les dissout totalement. *c.* Les derniers enfin, repris par l'eau, sont amenés à différents pH; sont notés les pH qui les dissolvent complètement.

3. *Action compétitive exercée par les polysaccharides  $S_{II}$  et C sur la précipitation du collagène A normalement produite par l'acide chondroïtine-sulfurique (A. Ch. S.) et l'héparine.* — Dans un premier temps, sont préparées des solutions contenant en mélange un M. P. (neuropolysaccharide) (A.Ch.S. ou héparine) et un polysaccharide bactérien, chacune de ces substances se trouvant dans le milieu soit à la dose optimum précipitante (rappelons que cette dose est, pour l'héparine, de 0,10 mg et, pour l'A. Ch. S., de 0,20 mg/ml) soit à une dose plus forte ou plus faible.

Le pH une fois amené au pH de précipitation optimum, soit du M. P., soit du polysaccharide bactérien, ces solutions sont ajoutées à un volume égal de collagène A. On observe alors ce qui se passe dans le tube. Dans un dernier temps, les précipités formés sont isolés et traités par la chaleur ou le  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ , cela afin de voir si leurs caractères sont ceux des précipités collagène-M. P. ou collagène-polysaccharide ou, encore, s'ils sont différents.

C. RÉSULTATS. — 1. Ce qui concerne les *conditions de précipitation* est reporté dans le tableau I.

TABLEAU I.

Substance précipitante.	Aspect du précipité.	Dose optimum précipitante (mg/ml).	Zone de pH dans laquelle a lieu la précipitation.	pH de précipitation optimum.
PO $S_{II}$ .....	Fibres courtes, mal formées	1 (*)	4,5 à 8,5	7
PO C.....	Fibres courtes, bien formées	0,5	2 à 8,5	4,3

(\*) Cette dose précipite tout le collagène présent mais un notable excès de polysaccharide reste en solution.

2. Ce qui a trait aux *caractères des précipités* est reporté dans le tableau II.

TABLEAU II.

Substance précipitante.	Action de la chaleur		Dissolution dans le $\text{Cl}_2\text{Ca}$ .	Limites de pH au-delà desquelles le précipité se dissout.
	Température de contraction.	Température de dissolution.		
PO $S_{II}$ .....	—	53°	0,6 M	$\leq 4,5 > 12$
PO C.....	47°	—	1,2 M	$\leq 1,5 \geq 12$

3° *Action compétitive exercée en présence de M. P.* — Dans tous les cas, est apparue une précipitation. Avec PO S<sub>II</sub>, nous avons obtenu des précipités normaux collagène-M. P. (quel que soit le pH du milieu). Donc, PO S<sub>II</sub> n'exerce aucune influence sur les combinaisons collagène-M. P. Avec PO C, utilisé à dose faible (0,25 mg), obtention d'un précipité typique collagène-M. P. et, utilisé à dose forte (1 mg), d'un précipité typique collagène-PO C. Avec PO C utilisé à dose optimum précipitante, obtention, en présence d'héparine, d'un précipité d'un type nouveau, en présence d'A. Ch. S., d'un précipité collagène-PO C typique. Donc, sauf à dose faible, PO C est capable de modifier, voire même d'inhiber, les combinaisons collagène-M. P. Son action est surtout nette en présence d'A. Ch. S.

D. *Conclusions.* — 1° Les combinaisons du polysaccharide S<sub>II</sub> du pneumocoque avec le collagène A sont peu solides : précipitation possible seulement dans une zone de pH étroite (pas de précipitation à pH 4,3); précipité constitué par des fibrilles mal formées; présence, à la dose précipitante optimum, d'un excès de polysaccharide en solution; aucune influence inhibitrice enfin sur les combinaisons collagène-M. P. De tous les polysaccharides que nous avons utilisés jusqu'à présent, PO S<sub>II</sub> est assurément le moins remarquable, le moins actif, *in vitro*. Par là, nos résultats sont en désaccord avec ce qu'ont observé, *in vivo*, Felton <sup>(2)</sup> et aussi Kaplan <sup>(3)</sup>.

2° Le polysaccharide C du streptocoque manifeste, à l'opposé, une forte affinité pour le collagène A. Il précipite ce corps, *in vitro*, dans une zone de pH étendue; les fibres du précipité sont bien formées; les précipités collagène-PO C résistent remarquablement à la chaleur et au Cl<sub>2</sub>Ca; ajoutons, enfin, que PO C arrive à gêner les combinaisons collagène-M. P. La mise en évidence de cette grande affinité *in vitro* de PO C pour le collagène ne cadre pas avec ce qu'a trouvé Schmidt, *in vivo* <sup>(4)</sup>.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(1) A. DELAUNAY, S. BAZIN et coll., *Ann. Inst. Pasteur*, 90, 1956, p. 258; 91, 1956, p. 50; 92, 1957, p. 459.

(2) L. D. FELTON, B. PRESCOTT, G. KAUFFMANN et B. OTTINGER, *Fed. Proc.*, 6, 1947, p. 427 et 8, 1949, p. 402; *J. Immunol.*, 74, 1955, p. 205.

(3) M. H. KAPLAN, A. H. COONS et M. W. DEANE, *J. Exp. Med.*, 91, 1950, p. 15.

(4) W. C. SCHMIDT, *J. Exp. Med.*, 93, 1952, p. 105.

(5) L. D. FELTON, G. KAUFFMANN et H. J. STAHL, *J. Bact.*, 29, 1935, p. 149.

(6) *Brit. J. Exp. Path.*, 19, 1938, p. 130.

ÉCONOMIE RURALE. — *Sur l'emploi de l'eau de mer diluée dans l'insémination artificielle des bovins.* Note (\*) de MM. MAURICE ROSE et ROBERT MAUPOUMÉ, présentée par M. Clément Bressou.

Les biologistes admettent, en s'appuyant sur des arguments paléontologiques irréfutables, que la vie a pris naissance dans les eaux marines très



anciennes. La biochimie et la physiologie démontrent en outre que les liquides sanguins et interstitiels de la plupart des animaux, Vertébrés compris, contiennent les mêmes sels minéraux que l'eau de mer, et en proportions relatives correspondantes. Cette eau représente un milieu minéral parfaitement équilibré pour les métabolismes cellulaires et riche en oligo-éléments efficaces, connus et inconnus.

René Quinton, il y a plus de cinquante ans a insisté sur l'origine marine de la vie, et a fabriqué un « plasma marin » thérapeutique efficace dans certaines affections, surtout les gastro-entérites des nourrissons.

Tous ces faits nous ont conduits à introduire l'eau de mer dans les milieux de culture élaborés pour certaines cellules vivantes, considérées comme fragiles. Mais l'eau marine actuelle est trop concentrée, hypertonique et mortelle, si on l'utilise telle qu'elle. Il faut la diluer dans une proportion variable avec les éléments cellulaires qui doivent y séjourner.

Nous avons tout d'abord fait entrer l'eau marine dans la constitution d'un dilueur pour sperme de taureau utilisé dans l'insémination artificielle en Algérie. Ce dilueur normal comprend :

Sperme frais.....	1	
Jaune d'œuf.....	}	a. a. 10 p.
Citrate de Na à 3,92 %.....		

La solution citratée a été remplacée par de l'eau de mer recueillie au large et filtrée sur membrane <sup>(1)</sup> puis diluée 3, 4, 5 ou 6 fois à l'eau distillée stérile.

Les spermatozoïdes restent vivants dans ces liqueurs, mais c'est dans l'eau marine, étendue trois fois d'eau distillée que les résultats sont les meilleurs. Ils sont au moins équivalents à ceux fournis par la solution de citrate de soude. De plus, sans troubler les résultats, on peut diminuer de moitié la quantité de jaune d'œuf nécessaire.

L'observation directe au microscope, ne donne pas de renseignements précis sur le pouvoir fécondant du sperme dilué à l'eau de mer. Aussi, avons-nous réalisé des inséminations réelles avec notre liqueur. Les résultats ont été excellents. Nous avons obtenu un pourcentage de réussite (sur 128 cas) après la première insémination, du même ordre, peut être même très légèrement supérieur à celui que nous observons dans la pratique en utilisant la dilution citratée classique du sperme de bovins.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) Membrane filtrante de collodion du type Coli 5 (Gottingen, Allemagne).

(École nationale d'Agriculture, Maison-Carrée, Alger.)

La séance est levée à 15 h 25 m.

R. C.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1957.

*L'Académie des sciences haut lieu de la pensée scientifique*, par JEAN PELLANDINI, in *Travail et maîtrise*, n° 5, mai 1957. Paris, Éditions de l'entreprise moderne; 1 fasc. 30,5 cm.

*Recherches chimiques sur la végétation*, par THÉODORE DE SAUSSURE, in *Les Maîtres de la pensée scientifique*. Reproduction en fac-similé de l'édition de 1804. Paris, Gauthier-Villars, 1957; 1 vol. 23 cm.

*Nutrition des mammifères domestiques (Bases physiologiques)*, par ANDRÉ CHARTON, GUSTAVE LESBOUYRIES. Paris, Vigot frères, 1957; 1 vol. 24,5 cm.

*Quarante années de recherches et de travaux d'immunologie, de microbiologie, de pathologie, de prophylaxie des maladies infectieuses de l'homme et des animaux*, par GASTON RAMON; 1 vol. 28 cm.

Extraits de *Annals of science*, vol. II, n° 3, 1955 : *The early years of the lycée and the lycée des arts. A Chapter in the lives of A. L. Lavoisier and A. F. de Fourcroy*. I. *The lycée of the Rue de Valois*. II. *The lycée des Arts*. vol. II, n° 4, 1955 : *Jean-François Pilâtre de Rozier, the first aeronaut*, by W. A. SMEATON, 3 fasc. 25 cm.

*Besselfuncties, opgevat als stralingsverschijnsel in meerdimensionale ruimten*, door BALTHASAR VAN DER POL; 1 feuillet, s. d. 21 cm.

*A comparison of the Wave-form of the Telephone Current produced by a Thermal detector and by a Rectifier in Heterodyne Reception*, by BALTHASAR VAN DER POL, in *Proceedings of the Physical Society of London*, vol. XXXI, Part. V, 1919; 1 fasc. 23 cm.

*Discontinuïteiten bij het Magnetiseeren*, II, door BALTHASAR VAN DER POL. Extrait de int *Verslag van de Gewone Vergadering der Wis — en Natuurkundige Afdeeling* van 27 november 1920, Deel XXIX. Amsterdam, Koning Akademie van Wetenschappen; 1 fasc. 26 cm.

*De invloed van een geïoniseerd gas op het Voortschrijden van electromagnetische golven en toepassingen Daarvan op het gebied der Draadllooze Telegraphie en bij metingen aan glimlichtontladingen*, door BALTHASAR VAN DER POL. Thèse. Haarlem, Joh. Enschedé en Zonen, 1920; 1 fasc. 21 cm.

*Trillingshyteresis bij een triodegenerator met twee grader van Vrijheid*, door BALTHASAR VAN DER POL, in *Tijdschrift van het Nederlandsch Radio-genootschap van December 1921*, n° 4; 1 fasc. 23,5 cm.

*Physische Toepassing van de Triode (of audion)*, door BALTHASAR VAN DER POL, in *XVIII<sup>e</sup> nederlandsch Natuur — en Geneeskundig congress*, 31 maart, 1 en 2 april 1921, te Utrecht; 1 fasc. 24 cm.

(A suivre.)

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 JUILLET 1957.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès, survenu à Oxford le 3 juillet 1957, de **LORD CHERWELL** (**FREDERICK ALEXANDER LINDEMANN**). Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **MAURICE DE BROGLIE**.

M. **MARCEL DELÉPINE** signale à l'Académie la présence de M. **HERMANN STAUDINGER**, Professeur à l'Université de Fribourg-en-Brisgau; M. **LOUIS HACKSPILL**, celle de Sir **ROBERT ROBINSON**, Membre de la Royal Society; M. **CHARLES DUFRAISSE**, celle de M. **A. STOLL**, Président de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée, à Bâle; M. **GEORGES CHAUDRON**, celle de M. **D. C. MARTIN**, Assistant Secretary de la Royal Society; M. **RENÉ FABRE**, celle de M. **IONESCU MATIU**, Professeur à la Faculté des Sciences de Bucarest. M. le **PRÉSIDENT** leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

**HÉMATOLOGIE.** — *Tolérance aux globules rouges conservés dans une solution formolée et au glyocolle.* Note de MM. **LÉON BINET** et **MAURICE V. STRUMZA**.

La durée de conservation des globules rouges déplasmatisés, comme celle du sang total, est assez limitée et conduit à un gaspillage inévitable. Les transfusions d'hématies étant indiquées aussi bien que celles de sang total, il est intéressant d'avoir un liquide conservateur qui puisse permettre un stockage prolongé. Une solution anticoagulante, formolée, citratée et riche en glyocolle a été mise au point par Paul Hébrard <sup>(1)</sup>. Elle lui a permis de conserver pendant deux et trois mois des globules rouges de mouton sans hémolyse marquée, le pouvoir oxyphorique du sang, exploré

dans notre laboratoire est sensiblement normal après un délai de trois mois.

Nous nous sommes proposés d'étudier la tolérance de l'organisme à des globules ainsi conservés. Notre expérimentation a porté à la fois sur le chien chloralosé dont on enregistrait la tension artérielle, la respiration et l'électrocardiogramme et sur le chien éveillé gardé en observation pendant plusieurs semaines.

Le sang prélevé par saignée à l'artère fémorale d'un chien chloralosé est recueilli sur la solution de Wurmser à raison de 200 pour 800 ml de sang.

Le sang est centrifugé immédiatement ou après un séjour de 24 à 48 h à la glacière, le plasma est décanté et les globules rouges sont mis en suspension dans un volume égal du liquide conservateur de Hébrard.

Après une nouvelle centrifugation et décantage, le culot est étendu de deux volumes du même liquide conservateur. Mis à la glacière dans des flacons siliconés stériles, bouchés hermétiquement à l'abri de l'air, le sang est agité fréquemment, sinon tous les jours, afin d'éviter la sédimentation globulaire et la tendance à l'agglutination.

Nos premiers essais sur le chien ont montré la toxicité des globules rouges ainsi conservés, toxicité due au liquide conservateur. En effet, à la dose de 3 ml par kilogramme de poids de l'animal, la solution formolée citratée et au glycocolle entraîne en quelques dizaines de secondes un effondrement de la tension artérielle et un arrêt du cœur irréversible spontanément.

Il est donc indispensable de se débarrasser du liquide conservateur formolé par centrifugation et décantage du liquide. Si l'on se contente d'injecter la purée de globules obtenue après décantation, des phénomènes toxiques et même mortels ont été observés. Par contre si on lave les globules avec du sérum salé isotonique ou avec du sérum glucosé isotonique, la tolérance est parfaite. Au surplus il n'est pas nécessaire de centrifuger à nouveau la préparation globulaire et de décantier le liquide surnageant; il suffit d'ajouter au culot de centrifugation du mélange conservé débarrassé du liquide formolé, un volume identique de sérum isotonique.

Nous avons injecté 20 chiens avec une suspension globulaire ainsi préparée. Le poids des animaux a varié entre 10 et 31 kg; la série comprenait 14 mâles et 6 femelles. Après avoir subi une saignée de 225 à 700 ml selon leur poids, soit une spoliation du quart de leur masse sanguine, les chiens recevaient en injection intraveineuse rapide, un volume équivalent de globules rouges et de sérum. La durée de conservation des hématies était comprise six fois entre 16 et 30 jours, douze fois entre 31 et 60 jours, une fois elle était de 66 jours et une fois de 77 jours.

Dans tous les cas la transfusion fut parfaitement supportée. La tension

artérielle qui s'était abaissée de 159,7-134,9 mm de mercure, moyenne des 20 chiens, à 124,4-108,0 mm à la suite de la saignée, était légèrement remontée ultérieurement et stabilisée à 127,2-111,2 mm au moment de la transfusion globulaire. Immédiatement à la fin de l'injection la tension atteint en moyenne 153,6-138,0 mm de mercure. Aucun phénomène de choc ne fut constaté même avec des globules rouges conservés depuis 77 jours. 15 mn plus tard on enregistre une très légère baisse tensionnelle, liée vraisemblablement à l'extravasation d'une partie du liquide qui dilue les hématies.

La suspension de globules rouges ainsi conservés peut donc être injectée sans danger immédiat. Afin de contrôler la tolérance à long terme nous avons saigné par ponction cardiaque un chien pesant 13 kg, mis en observation depuis une semaine. 275 ml de sang furent soustraits et remplacés immédiatement par 110 ml de globules rouges conservés depuis 53 jours et mis en suspension dans 220 ml de sérum physiologique. L'animal a supporté l'épreuve sans la moindre réaction, notamment sans hémoglobinurie; 25 jours plus tard il avait augmenté de 500 g. Aucun trouble du comportement ne fut observé. Sacrifié par saignée, l'autopsie ne révéla rien d'anormal.

Il convient de remarquer que par des expériences déjà anciennes portant sur le sang total, recueilli sur des conservateurs classiques et dilué dans trois volumes de solution sodique, nous avons démontré le rôle antitoxique de la dilution. Mais la dilution globulaire était plus grande qu'avec le conservateur formolé. Des essais de centrifugation avec du sang conservé par la méthode classique ont montré l'existence d'une hémolyse beaucoup plus intense qu'avec la solution formolée et même parfois une hémolyse totale.

Ainsi les hématies conservées dans une solution faiblement formolée et riche en glyocolle, une fois débarrassées du liquide conservateur et mises en suspension dans un soluté isotonique, ont été parfaitement tolérées en injection intraveineuse, même après une durée de stockage dépassant deux mois.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 182.

Composition de la solution conservatrice :

Glycocolle pur.....	7,55 g
Citrate trisodique cristallisé.....	25,30 g
Formol (soluté officinal).....	2 ml
Eau distillée quantité suffisante pour 1 l.	

(<sup>2</sup>) L. BINET et M. V. STRUMZA, *Bull. Acad. Méd.*, 193, 1940, p. 223-227.

ENDOCRINOLOGIE. — *Résultats de greffes hypophysaires chez le Rat.*Note de M. **ROBERT COURRIER** et M<sup>me</sup> **ANDRÉE COLONGE**.

Des hypophyses antérieures, prélevées chez des rats mâles, sont greffées sur leurs frères hypophysectomisés. Les greffons peuvent survivre plus de 10 mois; les granulations de leurs cellules chromophiles s'estompent; mais ils assurent encore une action gonadotrope assez énergique, une action thyroïdienne affaiblie, tandis que leur fonction corticotrope semble avoir disparu.

Le problème des relations hypothalamo-hypophysaires suscite des recherches de plus en plus nombreuses; il a été abordé par des procédés divers parmi lesquels la greffe d'hypophyse en des lieux éloignés de l'hypothalamus. Peut-on affirmer qu'une hypophyse, écartée de sa situation normale, est ainsi privée de toute relation avec l'hypothalamus? L'existence d'hormones hypothalamiques milite en faveur d'une liaison pouvant s'effectuer à distance.

De nombreux auteurs, que nous citerons dans un Mémoire détaillé, ont effectué la greffe d'hypophyse en différents points de l'organisme; leurs avis sont partagés quant à l'activité exercée par un tel greffon. Pour apprécier l'efficacité de celui-ci, il faut qu'il ait été mis en place depuis un temps assez long afin d'écarter l'idée d'une simple résorption de produits préformés avant la greffe. Il faut aussi que le porteur hypophysectomisé ne recèle pas de reliquat hypophysaire fonctionnel sur sa selle turcique, à moins de pouvoir délimiter une action locale directe du greffon.

Nous voulons signaler ici les résultats que nous avons obtenus en pratiquant la greffe d'hypophyse sur des rats hypophysectomisés, car nous avons enregistré une dissociation particulièrement frappante des diverses activités préhypophysaires.

Chacune de nos expériences porte sur des rats mâles adultes provenant de la même nichée; les uns servent de témoins normaux; d'autres sont hypophysectomisés; d'autres enfin sont hypophysectomisés et reçoivent un greffon d'hypophyse prélevée sur leurs frères. Le greffon consiste en une hypophyse antérieure qu'on glisse sous le pont de membrane reliant les deux lobes thyroïdiens par-dessus la face antérieure de la trachée.

Nous avons déjà signalé quelques résultats préliminaires <sup>(1)</sup>, nous en avons recueilli d'autres, plus démonstratifs, car les expériences ont duré plus longtemps.

Parmi les nombreuses expériences entreprises, certaines sont à éliminer : ou bien le greffon s'est résorbé et l'animal présente l'aspect d'un sujet hypophysectomisé, ou bien un reliquat hypophysaire actif a persisté sur la selle turcique et l'animal offre l'aspect normal.

Quand l'expérience peut être retenue, nous observons toujours les mêmes effets après plusieurs mois de greffe. Les *surrénales* sont constamment atrophiées, les deux glandes d'un même animal pèsent ensemble de 5 à 6 mg : c'est le poids habituel après hypophysectomie sans greffe. L'atteinte porte sur la cortico-surrénale : la fasciculée est profondément involuée, la glomérulaire paraît au contraire bien développée.

La *thyroïde* est touchée, mais d'une façon moins sévère que la surrénale. Le rapport des radioactivités globulaire et plasmatique (H/P), calculé 20 h après injection d'iodure de sodium marqué, est un critère fidèle du fonctionnement thyroïdien dans des conditions déterminées (<sup>2</sup>) ; il est de 0,1 à 0,2 chez le Rat normal ; il monte à 0,65 ou à 0,70 après ablation de l'hypophyse ; il peut atteindre 0,45, 0,57, 0,62 chez les sujets greffés, révélant ainsi une certaine déficience de la thyroïde. On constate à l'examen histologique que le greffon exerce une influence locale précise : les vésicules thyroïdiennes qui l'avoisinent ont un épithélium plus élevé que les vésicules éloignées.

Bien qu'ayant subi une certaine diminution pondérale, les *testicules* sont encore en pleine activité spermatogénétique et remplis de spermatozoïdes. On est surpris de voir, chez le même sujet hypophysectomisé et porteur d'un greffon hypophysaire au cou, des surrénales très atrophiées et des testicules bien actifs.

Voici deux observations qui paraissent démonstratives :

1° Six rats mâles, frères, sont nés le 27 avril 1956. Trois d'entre eux donneront leur hypophyse antérieure qui servira de greffon aux trois autres. Ceux-ci sont hypophysectomisés le 23 juillet 1956 et reçoivent le même jour le greffon ; leur autopsie est faite le 17 janvier 1957. Les renseignements recueillis sur chacun de ces trois rats sont les suivants :

*Rat n° 4068.*

Poids du corps le 23 juillet 1956.....	243 g
»       »       17 janvier 1957.....	393 g
» des deux surrénales à l'autopsie.....	28 mg
» d'un testicule à l'autopsie.....	1350 mg

On trouve un beau reliquat hypophysaire sur la selle turcique ; cet animal servira de témoin.

*Rat n° 4069.*

Poids du corps le 23 juillet 1956.....	208 g
»       »       17 janvier 1957.....	181 g
» des deux surrénales à l'autopsie.....	5 mg
» d'un testicule à l'autopsie.....	180 mg

On ne trouve pas de reliquat sur la selle turcique ; on ne retrouve pas le greffon hypophysaire. C'est un animal simplement hypophysectomisé.



*Rat n° 4067.*

Poids du corps le 23 juillet 1956.....	231 g
»       »       17 janvier 1957.....	236 g
»   des deux surrénales à l'autopsie.....	5 mg
»   d'un testicule à l'autopsie.....	965 mg

Ce rat hypophysectomisé porte dans la région thyroïdienne un greffon hypophysaire bien vascularisé. Le rapport H/P, calculé au moment de la mort, était de 0,45; le greffon avait exercé une action locale précise sur les vésicules thyroïdiennes voisines.

2° Le rat n° 4076 est né le 24 avril 1956; il est hypophysectomisé le 21 juillet 1956 et reçoit, le même jour, une greffe d'hypophyse antérieure prélevée sur l'un de ses frères. Il est soumis ensuite aux interventions suivantes :

- le 5 décembre 1956, on prélève un testicule, il pèse 195 mg (après un séjour assez long dans un fixateur);
- le 9 janvier 1957, le rapport H/P est de 0,70;
- le 6 mai 1957, le rat est sacrifié.

Poids du corps le 21 juillet 1956.....	198 g
»       »       6 mai 1957.....	195 g
»   des deux surrénales à l'autopsie.....	6 mg
»   du testicule laissé en place.....	490 mg

Ce rat n° 4076, hypophysectomisé, possède, dans la région thyroïdienne, un greffon hypophysaire bien vascularisé qui exerce une légère action locale sur quelques vésicules à son contact. Les surrénales présentent une zone fasciculée très atrophiée. Le testicule prélevé en décembre est atteint, son activité spermatogénétique paraît faible, on découvre avec difficulté quelques spermatozoïdes. Mais après castration unilatérale, le testicule maintenu en place subit une hypertrophie compensatrice évidente; il est alors chargé de spermatozoïdes. Le greffon hypophysaire, qui conditionnait mal les deux testicules, s'est montré capable d'agir avec grande efficacité sur le seul testicule laissé *in situ*. Il eût été intéressant d'extraire aussi une surrénale; mais toutes les expériences réalisées montrent nettement que les surrénales sont toujours atteintes avant les testicules.

Notre expérience la plus longue a duré un an : un rat hypophysectomisé et greffé en juillet 1956 a été autopsié en juillet 1957; les deux surrénales pesaient 5 mg, un testicule pesait 1032 mg. Le poids du corps n'avait pas varié.

Il semble, en somme, que le greffon hypophysaire soit capable de libérer une quantité relativement élevée de gonadostimuline, une quantité assez faible de thyroostimuline, alors que la cortico-stimuline paraît pratiquement inexistante.

De telles dissociations fonctionnelles correspondent sans doute à des modifications cytologiques. Nous avons demandé à M. Herlant d'entreprendre l'analyse des cellules de nos greffons. En attendant l'ensemble des résultats, nous pouvons déjà dire que les granulations chromophiles disparaissent et qu'on trouve des cellules dont le cytoplasme renferme des nuages de ribonucléine.

Un point important reste à élucider : pour pouvoir attribuer une action au greffon, il faut qu'il ne subsiste pas de reliquat hypophysaire fonctionnel. De minutieuses coupes en série de la selle turcique et de la base de l'hypothalamus ont été pratiquées. Nous n'avons rien trouvé sur l'hypothalamus. Mais nous avons parfois découvert, perdues dans l'épaisseur du conjonctif de la selle et invisibles à la loupe, des traînées cellulaires qui sont sans doute des résidus embryonnaires restés en chemin lors de l'organogenèse hypophysaire, et qui peuvent subir une certaine hypertrophie du fait de l'hypophysectomie. Nous avons rencontré de tels résidus chez des sujets hypophysectomisés aux testicules très atrophiés; ils n'étaient donc pas fonctionnels. D'ailleurs, les reliquats hypophysaires sur la selle exercent une action très différente de celle des greffons. Nous avons pratiqué des hypophysectomies partielles chez le Rat, laissant subsister une région de la préhypophyse qu'on peut choisir et faire varier d'une expérience à l'autre. Il nous a été impossible de reproduire la dissociation provoquée par la greffe. Certains auteurs nous ont précédés dans cette voie : P. S. Smith chez le Rat <sup>(3)</sup>, Keller et Breckenridge <sup>(5)</sup> chez le Chien, Ganong et Hume <sup>(5)</sup> chez le Chien également. Ils sont d'accord pour affirmer que, si la proportion du parenchyme supprimé est assez forte pour entraîner des déficiences, ce sont toujours les gonades qui sont les premières à souffrir; la cortico-surrénale est frappée en dernier lieu, c'est-à-dire à la suite des ablations les plus larges. La constance de cet ordre d'atteinte semble étrange étant donné la répartition topographique assignée aux différents éléments dans l'hypophyse. Quoiqu'il en soit, la marche de la dissociation paraît inverse dans le cas de greffe et dans celui du reliquat; l'aspect cytologique n'est d'ailleurs pas le même. Le fait que les greffons exercent une action locale sur la thyroïde démontre, lui aussi, qu'ils ne sont pas inertes, bien que dépourvus d'éléments granuleux chromophiles.

(<sup>1</sup>) *Archives de Biologie*, **67**, 1956, p. 461; *Acta Physiol. Pharmacol. Néerlandica*, 1957 (sous presse).

(<sup>2</sup>) R. COURRIER, F. MOREL, A. COLONGE et S. ANDRÉ, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 423.

(<sup>3</sup>) P. E. SMITH, *Anat. Record*, **52**, 1932, p. 191.

(<sup>4</sup>) *Amer. J. of Physiol.*, **150**, 1947, p. 222.

(<sup>5</sup>) *Endocrinology*, **59**, 1956, p. 293.

M. **CHARLES DUFRAISSE** présente deux Ouvrages de MM. **JEAN MATHIEU** et **ANDRÉ ALLAIS**, appartenant aux collections publiées sous la Direction scientifique de M. **LÉON VELLUZ** et dont il a écrit les préfaces. Le premier, intitulé *Principes de Synthèse organique. Introduction au Mécanisme des Réactions*, est une mise au point de l'essentiel de ce que doit connaître un organicien sur les théories modernes. Le second, intitulé *Cahiers de Synthèse organique*, est le premier tome d'une série destinée à couvrir tout le domaine de la Chimie organique et présentant une systématique des réactions sous une forme entièrement nouvelle.

### DESIGNATIONS.

MM. **GASTON JULIA**, **ARNAUD DENJOY**, **RENÉ GARNIER** sont adjoints à M. **PAUL MONTEL**, précédemment désigné, pour représenter l'Académie à la réunion des Mathématiciens d'expression latine, qui aura lieu à Nice, du 12 au 19 septembre 1957.

MM. **MAURICE LEMOIGNE** et **RENÉ FABRE** sont désignés pour représenter l'Académie au II<sup>e</sup> Congrès de la Société internationale pour l'étude des corps gras, qui se tiendra à Paris, du 21 au 23 octobre 1957.

### CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° V. N. KOZERENKO, *Structure géologique de la partie Sud-Est de la région orientale du lac Baïkal* (en langue russe).

2° E. M. LAZ'KO, *Structure géologique de la partie occidentale du Massif cristallin d'Aldan*.

ALGÈBRE. — *Théorie des idéaux dans  $A[\theta]$ , extension simple d'un anneau  $A$ .*

Note (\*) de MM. **JEAN-PIERRE LAFON** et **GUY MAURY** présentée par M. Gaston Julia.

On cherche les idéaux premiers de  $A[\theta]$  dont l'intersection avec  $A$  est un idéal donné premier  $P$  de  $A$ ; Si  $S = A - P$ , ces idéaux sont connus quand on connaît la décomposition d'un certain polynôme dans  $(A_S/P_S)[x]$ , dont  $\theta$  est racine.

Étant donné un anneau  $A$ , plongé dans un anneau commutatif  $B$  et  $\theta$  un élément de  $B$ , nous désignons par  $A[\theta]$  l'anneau, ensemble des sommes finies  $\sum a_i \theta^i$ ,  $a_i \in A$ . Nous nous proposons de trouver les idéaux premiers de  $A[\theta]$  dont l'intersection avec  $A$  est un idéal premier donné  $P$  de  $A$ . Un idéal de  $A[\theta]$  dont l'intersection avec  $A$  est  $P$ , sera dit idéal sur  $P$ .

1. *Étude du cas particulier* :  $A$  local,  $P$  idéal maximal de  $A$ . — L'étude a été faite au paragraphe 1 de la Note précédente (<sup>1</sup>).

2. *Cas général* :  $A$  étant quelconque et  $P$  un certain idéal premier de  $A$ , posons  $S = A - P$ . Alors on a

$$(1) \quad [A[\theta]]_S = A_S[\theta],$$

où  $[A[\theta]]_S$  est l'anneau des quotients généralisés de  $A[\theta]$  relatif à  $S$  et  $A_S$  l'anneau des quotients généralisés de  $A$  relatif à  $S$ .

(2) Il y a une correspondance biunivoque entre les idéaux premiers de  $A[\theta]$  ne rencontrant pas  $S$  et les idéaux premiers de  $[A[\theta]]_S$ .

(3) Il y a une correspondance biunivoque entre les idéaux premiers sur  $P_S$  dans  $A_S[\theta]$  et les idéaux premiers de  $A[\theta]$  sur  $P$ .

On est donc ramené à chercher les idéaux premiers sur  $P_S$  dans  $A_S[\theta]$ , ce qui nous ramène au I, puisque  $A_S$  est local, d'idéal maximal  $P_S$  :

Ainsi par exemple prenons le cas où  $A[\theta]$  est sans diviseur de zéro, et  $\bar{\varphi}_{P_S}$  n'étant pas une constante, soit  $\bar{\varphi}_{P_S} = \prod_{i=1}^q \bar{\varphi}_i^{z_i}(x)$  la décomposition de  $\bar{\varphi}_{P_S}$  en facteurs premiers dans  $(A_S/P_S)[x]$ . Les idéaux de  $A[\theta]$ , premiers, sur  $P$ , sont les intersections avec  $A[\theta]$  des idéaux engendrés respectivement par  $\varphi_i(\theta)$ ,  $i = 1, \dots, q$ , et  $P_S$  dans  $A_S[\theta]$ .

Si  $\theta$  est racine d'un polynôme  $s + \sum p_i x^i = 0$ ,  $s \in S$ ,  $p_i \in P$ , et seulement dans ce cas, il n'y a pas d'idéaux sur  $P$  dans  $A[\theta]$ .

3. *Cas particulier où l'on peut trouver des générateurs pour les idéaux premiers sur  $P$  dans  $A[\theta]$* . — Remarquons que si  $\theta$  est entier sur  $A$  intégralement clos et sans diviseur de zéro, à élément unité, et si  $A[\theta]$  n'a pas de diviseurs de zéro, il existe un polynôme  $\varphi$  de  $A[x]$  de plus petit degré possible parmi ceux dont  $\theta$  est racine, unitaire et irréductible dans  $A[x]$ . Tous les polynômes  $\bar{\varphi}_{P_S}$  proviendront de ce polynôme  $\varphi$ . Le corps  $K_P$  des quotients de  $A/P$  est isomorphe à  $A_S/P_S$ ; donc  $\bar{\varphi}_P$ , obtenu en prenant les classes des coefficients de  $\varphi$  dans  $A/P$ , se décompose dans  $K_P[x]$  en  $\prod_{i=1}^q \bar{\varphi}_i^{z_i}(x)$ . Si  $A/P$  est intégralement clos, alors on peut démontrer que les  $\bar{\varphi}_i(x)$  sont unitaires et dans  $(A/P)[x]$ . On peut alors engendrer les  $q$  idéaux premiers de  $A[\theta]$  sur  $P$  par les  $\varphi_i(\theta)$  et  $P$ ,  $\varphi_i(\theta) \in A[\theta]$ ,  $i = 1, \dots, q$ .

Pour un anneau de valuation de rang quelconque,  $\theta$  entier sur  $A$  et  $A[\theta]$  sans diviseur de zéro,  $P$  étant un idéal premier quelconque, les conditions précédentes sont réalisées et l'on connaît les générateurs des idéaux premiers sur  $P$ .

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 265.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Une méthode de minoration des valeurs absolues des zéros des séries de Taylor.* Note (\*) de M. **SPIROS ZERVOS**, présentée par M. Paul Montel.

On possède un grand nombre de théorèmes sur la minoration des valeurs absolues des zéros des polynômes complexes. Nous avons établi certains d'entre eux par une méthode unique, qui permet de les généraliser pour les séries de Taylor, et qui s'applique aussi à certaines classes plus générales de fonctions; elle donne de nouveaux résultats.

1. PRÉLIMINAIRES. — Tout « intervalle » ou « segment » appartiendra à la droite numérique  $\mathbb{R}$ .  $]a, b]$  désignera un intervalle ouvert à gauche et fermé à droite;  $]a, b)$  désignera l'un des intervalles  $]a, b[$ ,  $]a, b]$ , le choix étant implicitement déterminé chaque fois.  $[a, b]$  est un « segment ».  $f : (a, b) \rightarrow \mathbb{R}$  signifiera que la fonction  $f$  est définie sur  $(a, b)$  et prend ses valeurs dans  $\mathbb{R}$ . Toute famille de fonctions  $(a, b) \rightarrow \mathbb{R}$  monotones dans le même sens sera appelée famille *monotone* de fonctions  $(a, b) \rightarrow \mathbb{R}$ .

LEMME 1. — Si  $(f_\nu)$ ,  $\nu \in \mathbb{N}$ , est une famille monotone de fonctions  $(a, b) \rightarrow \mathbb{R}$  et si les points  $x_1, x_2 > x_1$  appartiennent au domaine de convergence de  $\sum_0^\infty f_\nu(x)$ , tout point  $\xi$  de  $[x_1, x_2]$  appartient aussi à ce domaine, et la somme de la série en  $\xi$  est contenue entre ses sommes en  $x_1$  et en  $x_2$ .

Un corollaire de ce lemme est la

PROPOSITION 1. — Si  $(f_\nu)$ ,  $\nu \in \mathbb{N}$ , est une famille monotone de fonctions  $(a, b) \rightarrow \mathbb{R}$ , il existe un intervalle  $(c, d)$  tel que  $\sum_0^\infty f_\nu(x)$  converge dans  $(c, d)$  et diverge dans l'ensemble  $(a, b) - (c, d)$  et la convergence est uniforme dans tout segment contenu dans  $(c, d)$ ,  $(c, d)$  sera appelé *intervalle de convergence* de la série.

Remarques. — 1° La convergence de cette série en  $x_0$  n'implique pas qu'elle converge *absolument* en  $x_0$ . 2° Si les  $f_\nu$  sont, en plus, *continues* et si  $d \in (c, d)$ , la fonction  $(c, d] \rightarrow \mathbb{R}$  définie par  $\sum_0^\infty f_\nu(x)$  est *continue* à gauche en  $d$  (« théorème d'Abel »). 3° Dans le cas particulier d'une famille de fonctions croissantes (décroissantes)  $(a, b) \rightarrow \mathbb{R}_+$  ( $\mathbb{R}_+ : x \geq 0$ ), la notation  $(c, d)$  peut toujours être remplacée par  $[a, d)$  ( $(c, b]$ ). 4° Si  $(f_\nu)$ ,  $(f_{-\nu})$ ,  $\nu \in \mathbb{N}$ , sont de familles monotones de fonctions  $(a, b) \rightarrow \mathbb{R}$  et si l'on remplace  $\sum_0^\infty f_\nu(x)$  par  $\sum_{-\infty}^{+\infty} f_\nu(x)$ , la proposition 1 reste valable.

COROLLAIRE 1. I. — Si  $\varphi$  est une surjection d'un ensemble  $D \subset \mathbb{C}$  ( $\mathbb{C}$  : le corps complexe) sur un intervalle  $(a, b)$ , et si  $(\sigma_\nu)$ ,  $\nu \in \mathbb{N}$ , est une famille de fonctions  $D \rightarrow \mathbb{C}$  telle que : 1° sur  $D$ ,  $|\sigma_\nu(z)| = f_\nu(\varphi(z))$ , où  $f_\nu : (a, b) \rightarrow \mathbb{R}$ , et 2° la

famille  $(f_\nu)$ ,  $\nu \in \mathbb{N}$ , soit monotone, l'image par  $\varphi$  du domaine de convergence absolue de  $\sum_{\nu=0}^{\infty} \sigma_\nu(z)$  coïncide avec l'intervalle de convergence  $(c, d)$  de  $\sum_{\nu=0}^{\infty} f_\nu(x)$  et la convergence de  $\sum \sigma_\nu(z)$  est uniforme dans tout ensemble dont l'image par  $\varphi$  est un segment contenu dans  $(c, d)$ . Dans le cas particulier où  $x_0 \notin [c, d]$  implique  $\lim_{\nu \rightarrow \infty} f_\nu(x_0) \neq 0$ ,  $\sum \sigma_\nu(z)$  diverge évidemment en tout point  $z_0$  tel que  $\varphi(z_0) \notin [c, d]$ . L'énoncé analogue pour  $\sum_{-\infty}^{+\infty}$  est évident.

*Applications.* — 1° Les séries de Laurent. 2° Les séries générales de Dirichlet (le théorème de E. Cahen sur le domaine de convergence d'une telle série est un cas particulier du corollaire 1.1).

2. PRINCIPE DE LA MÉTHODE. — *Hypothèses H* :  $J$  un ensemble donné; il sera sous-entendu que  $j \in J$ .  $(\varphi_j)$  est une famille de surjections monotones  $]a, b[ \rightarrow ]\gamma, \delta[$ , dont au moins une est strictement monotone  $(\gamma_j)$  est une famille de variables réelles définies sur  $] \gamma, \delta[$ .  $f((\gamma_j))$  est une fonction réelle de ces variables, monotone par rapport à  $\gamma_j$  dans le sens contraire à celui de  $\varphi_j$ ; sa monotonie est stricte pour au moins un des  $j$  pour lesquels  $\varphi_j$  est strictement monotone. Abréviation :  $f(\gamma_j)$  au lieu de  $f((\gamma_j))$ .  $(M_j)$ ,  $(M'_j)$  désigneront des familles de nombres réels  $\in ]a, b[$ ;  $\mu = \inf. \{M_j\}$ ;  $M = \sup. \{M_j\}$ ;  $\mu$  et  $M$  sont finis.

$M_j < M'_j$  implique  $f(\varphi_j(M_j)) > f(\varphi_j(M'_j))$  (démonstration par induction, en général transfinie); en particulier,  $f(\varphi_j(x))$  est strictement décroissante. D'où, le

LEMME 2. — Si : 1° les hypothèses H sont vérifiées; 2°  $x_0 \in ]a, b[$ ,  $t > 0$ , la fonction  $g(x) = x^t - f(\varphi_j(x))$  a la propriété

$$(1) \quad \min \left\{ \mu, [g(x_0) + f(\varphi_j(M_j))]^{\frac{1}{t}} \right\} \leq x_0 \leq \max \left\{ M, [g(x_0) + f(\varphi_j(M_j))]^{\frac{1}{t}} \right\}.$$

PROPOSITION 2. — Dans les hypothèses du lemme 2, toute racine  $\xi \in ]a, b[$  de  $g(x) = 0$  satisfait aux inégalités

$$(2) \quad \min \left\{ \mu, [f(\varphi_j(M_j))]^{\frac{1}{t}} \right\} \leq \xi \leq \max \left\{ M, [f(\varphi_j(M_j))]^{\frac{1}{t}} \right\}.$$

3. APPLICATIONS. — I. Soit  $F(z) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu z^\nu$ ,  $a_\nu \in \mathbb{C}$ ,  $a_0 \neq 0$ , et  $r$  le rayon de convergence de  $F(z)$ ; notation :  $(\zeta_l)$ ,  $l \in \mathbb{L}$ , zéro de  $F(z)$ ;  $r_l = \inf. \{|\zeta_l|\}$ ;  $\rho$  le zéro positif (unique, quand il existe) de  $s(y) = |a_0| - \sum_{\nu=1}^{\infty} |a_\nu| y^\nu$ ;  $\rho' = \min \{\rho, r\}$ ,  $r'_l = \min \{r_l, r\}$ .

LEMME 3. —  $\rho' = r'_l$ . Les classes  $(\alpha)$  de fonctions des  $|a_\nu|$  qui minorent  $r'_l$ , et  $(\beta)$

de fonctions des  $|a_v|$  qui minorent la fonction (implicite)  $\varphi'$  des  $|a_v|$  coïncident. (Quand  $|a_0|$  décrit  $\mathbb{R}_+ - \{0\}$  et  $|a_v|$  ( $v \geq 1$ ) décrit  $\mathbb{R}_+$ ).

Le problème de ces minorantes est intéressant quand  $\varphi$  existe; alors, pour  $0 < t \leq 1$ ,  $a = 0$  et  $b = r$ ,  $|a_0|^{-1} x^t s(x^{-1})$  est une fonction  $g(x)$  à laquelle s'applique la proposition 2, avec  $\xi = \varphi^{-1}$ . D'où, la

PROPOSITION 3. — Sous les seules conditions  $M_v \in ]0, r[$  et  $M$  fini,

$$(3) \quad \varphi^{-1} \leq \max \left\{ M, \left[ \sum_1^\infty |a_v| M_v^{-\nu+t} \right]^{\frac{1}{t}} \right\}.$$

Choix divers. — Les sup. et les sommes mentionnés sont supposés finis,  $t = 1$ .  
1°  $\theta > 0$  tel que  $\sup_v \{|a_v| \theta^\nu\} = M < +\infty$ ,  $M_v = M$  donne  $\varphi^{-1} \leq \theta^{-1}(1+M)$  (Landau,

Karamata). 2°  $M_v = M = 1 + \sup_v |a_v|$  donne  $\varphi^{-1} \leq 1 + M$ . 3°  $\lambda_v > 0$ ,  $\sum_1^\infty \lambda_v^{-1} = 1$ ,

$M_v = M = \sup_v \{(\lambda_v |a_v|)^{1/\nu}\}$  donne  $\varphi^{-1} \leq M$ . 4°  $M_v = 1$  donne  $\varphi^{-1} \leq \max \left\{ 1, \sum_1^\infty |a_v| \right\}$ ,

et 5°  $M_v = |a_v|^{1/\nu}$  donne  $\varphi^{-1} \leq \sum_1^\infty |a_v|^{1/\nu}$ . 2°, 3°, 4°, 5° furent donnés pour les

polynômes par Cauchy, Fujiwara, Montel<sup>(1)</sup> et Walsh, respectivement<sup>(3)</sup>. En subdivisant  $\{|a_v|\}$ ,  $v = 1, 2, \dots$ , en des sous-suites  $\{|a_{\lambda_j^{(k)}}^{(k)}|\}$  et en posant  $M_{\lambda_j^{(k)}}^{(k)-t} = c_k \left( \sum_j |a_{\lambda_j^{(k)}}^{(k)}| \right)^{y_k}$ , où les  $c_k$  sont des nombres positifs et les  $y_k$  des nombres

réels arbitrairement choisis, on a une généralisation naturelle d'un grand nombre de minorantes classiques; par exemple, 5° est un cas particulier de

$\varphi^{-1} \leq |a_1| + \sum_k \left( \sum_j |a_{\lambda_j^{(k)}}^{(k)}| \right)^{1-y_k}$ , où  $y_k \leq (\lambda_1^{(k)})^{-1} (\lambda_1^{(k)} - 1)$  si  $\sum_j |a_{\lambda_j^{(k)}}^{(k)}| \geq 1$ ,

et  $y_k \geq (\lambda_{\nu_k}^{(k)})^{-1} (\lambda_{\nu_k}^{(k)} - 1)$  si  $\sum_j |a_{\lambda_j^{(k)}}^{(k)}| \leq 1$ .

Remarque. — Les résultats obtenus dans 3 : I. sont valables pour des structures plus générales que  $\mathbb{C}$ , par exemple pour le corps de quaternions avec la valeur absolue ordinaire. (Conséquence de la généralité propre du lemme 3.)

II. Application analogue aux séries de Dirichlet<sup>(2)</sup>.

III. Les préliminaires permettent des applications plus générales<sup>(3)</sup>.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(1) Cas particulier d'un théorème plus fort de M. Montel.

(2) Ici  $\varphi(z) = R(z)$ , au lieu du  $\varphi(z) = |z|$  pour les séries de Taylor.

(3) Cf. DIEUDONNÉ, *Mémorial Sc. Math.*, fasc. 93; MARKOVITCH, *Acad. Serbe*, etc., 1947-1948; MARDEN, *Math. Surveys*, 3.



ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la représentation des fonctions vectorielles par des intégrales de Laplace-Stieltjès*. Note (\*) de M. SAMUEL ZAIDMAN, présentée par M. Paul Montel.

Solution d'un problème de E. Hille sur la représentation des fonctions vectorielles par des intégrales de Laplace-Stieltjès.

1. L'extension de la théorie classique de la transformation de Laplace et de Laplace-Stieltjès, à des fonctions prenant leurs valeurs dans un espace de Banach est due à E. Hille <sup>(1)</sup>. Toutefois, cette théorie n'était pas complète, à cause de l'absence de conditions nécessaires et suffisantes pour la représentation des fonctions vectorielles par des intégrales de Laplace ou de Laplace-Stieltjès. Ce fut l'objet d'un problème que M. E. Hille posa à la fin de son Ouvrage (§ 4, chap. X) <sup>(1)</sup>. La solution du problème dans le cas de la transformation de Laplace est donnée dans les travaux de P. G. Rooney <sup>(2)</sup> et I. Miyadera <sup>(3)</sup>. Dans cette Note, on indique la solution dans le cas de la transformation de Laplace-Stieltjès; le problème de Hille est ainsi complètement résolu.

2. Soit  $X$ , un espace de Banach,  $I^+ \equiv [0, \infty]$ ; soient des classes de fonctions vectorielles définies sur  $I^+$  à valeurs dans  $X$ , à variation bornée : La classe  $V_f^{I^+}$  des fonctions  $\vec{\alpha}(t)$  à variation faible bornée et la classe  $V_r^{I^+}$  des fonctions  $\vec{\alpha}(t)$  à variation forte bornée sur  $I^+$  dans la terminologie de Hille <sup>(1)</sup>; enfin, la classe  $V_G^{I^+}$  des fonctions  $\vec{\alpha}(t)$  à variation forte bornée dans le sens de Gelfand, sur  $I^+$  <sup>(4)</sup>. Un résultat important qu'on utilise est dû à Kendall et Moyal <sup>(5)</sup> :

*Si  $X$  est réflexif et si  $\vec{\alpha}(t) \in V_f^{I^+}$ , alors  $\vec{\alpha}(0+)$ ,  $\vec{\alpha}(t+)$ ,  $\vec{\alpha}(t-)$  existent pour  $t > 0$ , dans la topologie forte de  $X$ , et  $\vec{\alpha}(t+) = \vec{\alpha}(t-)$  sauf peut-être sur un ensemble au plus dénombrable.*

Les intégrales  $\int_0^\infty e^{-st} d\vec{\alpha}(t)$  existent comme limites fortes des intégrales  $\int_0^R e^{-st} d\vec{\alpha}(t)$ ,  $\vec{\alpha}(t) \in V_f^{I^+}$ . De même, pour les intégrales  $\int_0^\infty g(t) d\vec{\alpha}(t)$ ,  $g(t) \in C[0, \infty]$ .

Deux lemmes sont essentiels :

LEMME 1. — *Si  $f(s) = \int_0^\infty e^{-st} d\vec{\alpha}(t)$ ,  $s > 0$  [où  $X$  est réflexif,  $\vec{\alpha}(t) \in V_f^{I^+}$ ,  $\alpha(t)$  est normalisée], alors*

$$\vec{\alpha}(t) - \vec{\alpha}(0+) = \lim_{k \rightarrow \infty} \int_{0+}^t L_{k,\tau} [\vec{f}(\cdot)] d\tau,$$

la limite forte

$$L_{k,\tau}[\vec{f}(\cdot)] = \frac{(-1)^k}{k!} \left(\frac{k}{\tau}\right)^{k-1} \vec{f}^{(k)}\left(\frac{k}{\tau}\right).$$

LEMME 2 (Extension du théorème de Helly). — Soit une famille de fonctions vectorielles  $\{\vec{\alpha}_k(t)\}_1^\infty$ ,  $t \in I^+$ ,  $\vec{\alpha}_k(t) \in X$ . Soit  $\vec{L}_1 \subset X$ , l'ensemble des valeurs des fonctions  $\vec{\alpha}_k(t)$ ,  $t \in I^+$ ,  $k = 1, 2, \dots$ . Soit  $\vec{L}_2 \subset X$  l'ensemble des éléments de la forme  $\sum_{i=1}^n \varepsilon_i [\vec{\alpha}_k(t_{i+1}) - \vec{\alpha}_k(t_i)]$  où  $n, k = 1, 2, \dots$ ,  $\varepsilon_i = \pm 1$ , pour tous les systèmes finis  $(t_1 < t_2 < \dots < t_{n+1})$  dans  $I^+$ . Si  $\vec{L}_1$  et  $\vec{L}_2$  sont relativement compacts dans  $X$ , il existe une fonction  $\vec{\alpha}(t) \in V_G^{1+}$  et une suite extraite  $\{\vec{\alpha}_{k_p}(t)\}_1^\infty$  qui converge ponctuellement vers  $\vec{\alpha}(t)$  dans la topologie forte de  $X$ .

3. Une fonction  $\vec{f}(s)$ ,  $s > 0$ ,  $\vec{f}(s) \in X$  satisfait aux conditions de Widder vectorielles si elle est indéfiniment dérivable et si :

( $\vec{A}$ ) il existe un nombre  $M > 0$ , tel que

$$\int_0^\infty \|L_{k,\tau}[\vec{f}(\cdot)]\| d\tau \leq M, \quad (k = 1, 2, \dots);$$

( $\vec{A}'_1$ ) les fonctions  $\vec{\alpha}_k(t) = \int_{0+}^t L_{k,\tau}[\vec{f}(\cdot)] d\tau$  existent comme limites fortes,

$k = 1, 2, \dots$  et l'ensemble  $\vec{L}_2$  (voir lemme 2) est borné dans  $X$ ;

( $\vec{A}'_2$ ) les fonctions  $\vec{\alpha}_k(t) = \int_{0+}^t L_{k,\tau}[\vec{f}(\cdot)] d\tau$  existent comme limites fortes et

l'ensemble  $\vec{L}_2$  est relativement compact dans  $X$ ;

( $\vec{A}'_3$ )  $\vec{f}(s)$  satisfait à ( $\vec{A}$ ) et à ( $\vec{A}'_2$ ).

Si  $\vec{f}(s)$  est une fonction scalaire, toutes ces conditions deviennent la condition (A) de Widder (6);

4. Les théorèmes de représentation.

THÉOREME 1. — Si  $X$  est réflexif, ( $\vec{A}'_1$ ) est nécessaire et suffisante pour l'existence d'une fonction normalisée  $\vec{\alpha}(t) \in V_f^{1+}$ , telle que

$$\vec{f}(s) = \int_0^\infty e^{-st} d\vec{\alpha}(t) \quad (s > 0).$$

THÉOREME 2. — Si  $X$  est réflexif, ( $\vec{A}$ ) est nécessaire et suffisante pour l'existence d'une fonction normalisée  $\vec{\alpha}(t) \in V_r^{1+}$ , telle que

$$\vec{f}(s) = \int_0^\infty e^{-st} d\vec{\alpha}(t) \quad (s > 0).$$

Pour démontrer la suffisance, vu que  $(\vec{A})$  implique  $(\vec{A}_1)$ , on déduit premièrement du théorème 1, l'existence d'une fonction  $\vec{\alpha}(t) \in V_f^{1+}$ , puis, on utilise le lemme 1 et encore une fois la condition  $(\vec{A})$  et l'on en déduit finalement que  $\vec{\alpha}(t) \in V_r^{1+}$ . (C'est le théorème 2 qui donne une réponse directe au problème de Hille.)

THÉORÈME 3. — Si  $X$  est un espace de Banach arbitraire,  $(\vec{A}_2)$  est nécessaire et suffisante pour l'existence d'une fonction  $\vec{\alpha}(t) \in V_a^{1+}$ , normalisée, et telle que

$$\vec{f}(s) = \int_0^\infty e^{-st} d\vec{\alpha}(t).$$

Pour démontrer la suffisance, on utilise le lemme 2.

THÉORÈME 4. — Si  $X$  est un espace de Banach arbitraire,  $(\vec{A}_3)$  est nécessaire et suffisante pour l'existence d'une fonction  $\vec{\alpha}(t) \in V_a^{1+} \cap V_r^{1+}$  normalisée, telle que

$$\vec{f}(s) = \int_0^\infty e^{-st} d\vec{\alpha}(t).$$

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(1) *Functional Analysis and Semi-Groups*, New-York, 1948.

(2) *Canad. J. Math.*, 3, 1954, p. 190-209.

(3) *Tohoku. Math. J.*, août 1956, p. 170-180.

(4) *Matem. Sbornik (Rec. Math.)*, 1938, p. 235-285.

(5) *Quart. J. Math.*, 8, n° 29, mars 1957.

(6) *The Laplace Transform*, Princeton, 1946.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Fonctionnelles récursivement définissables et fonctionnelles récursives*. Note (\*) de MM. **GEORG KREISEL**, **DANIEL LACOMBE** et **JOSEPH R. SHOENFIELD**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Caractérisation d'une classe particulière de fonctionnelles (à valeurs entières, définies sur l'ensemble des fonctions récursives d'une variable entière). Identité (à une restriction près, portant sur le domaine de définition) de cette classe et de la classe des fonctionnelles récursives.

1. Soit  $N$  l'ensemble des entiers naturels. Soit  $\mathcal{S}$  l'ensemble des *semi-fonctions* (en anglais : *partial functions*) définies sur des sous-ensembles de  $N$  et à valeurs dans  $N$ . Soit  $\mathcal{F}$  l'ensemble des applications de  $N$  dans  $N$ . Soit  $\mathcal{R}$  l'ensemble des fonctions récursives ( $\mathcal{R} \subset \mathcal{F} \subset \mathcal{S}$ ). Les autres notations employées dans cette Note ont été définies par S. C. Kleene (1).

Nous appellerons *fonctionnelle* (en anglais : *functional*) toute fonction définie sur un sous-ensemble de  $\mathcal{F}$  et à valeurs dans  $N$ .

Une fonctionnelle  $\Phi$  sera dite *récursivement définissable* si elle est définie

sur  $\mathcal{R}$  et s'il existe une semi-fonction récursive  $\varphi$  telle qu'on ait, pour tout entier naturel  $e$  :

$$\{e\} \in \mathcal{R} \Rightarrow [\varphi(e) \text{ est défini et égal à } \Phi(\{e\})].$$

Toute fonctionnelle récursivement définissable est évidemment une *fonctionnelle de Banach-Mazur* <sup>(2)</sup>.

Nous allons démontrer le théorème suivant, qui répond en partie à une question posée par Myhill et Shepherdson <sup>(3)</sup>.

**THÉORÈME.** — *Toute fonctionnelle récursivement définissable est la restriction à  $\mathcal{R}$  d'une fonctionnelle récursive dont le domaine de définition contient  $\mathcal{R}$ .*

*Remarque.* — On sait déjà que toute fonctionnelle récursivement définissable est continue, comme étant une fonctionnelle de Banach-Mazur <sup>(4)</sup>. Pour montrer qu'une telle fonctionnelle est récursive, il suffit de mettre la démonstration de continuité sous une forme « effective » ; autrement dit, il suffit de déterminer un « module de continuité » récursif : c'est ce qui est fait ci-dessous.

2. Soit  $\Phi$  une fonctionnelle récursivement définissable, et soit  $\varphi$  la semi-fonction récursive correspondante.

Soit  $r_n$  un nombre de Gödel de la fonction récursive  $(\lambda x)(n)_x$ . Alors  $(\lambda n)\varphi(r_n) \in \mathcal{R}$ .

Considérons le prédicat  $A$  de trois variables ainsi défini :

$$A(e, f, n) \Leftrightarrow [(Ey) T_1(e, e, y) \ \& \ \varphi(f) \text{ est défini} \\ \& \ (x) \{ [x < (\mu y) T_1(e, e, y)] \Rightarrow [\{f\}(x) \text{ est défini et égal à } (n)_x] \}].$$

**LEMME.** — *Il existe une fonction récursive  $\beta$  de deux variables telle que, quels que soient  $e$  et  $f$  :*

$$(a) \quad \neg (Ex) T_1(e, e, x) \Rightarrow \{\beta(e, f)\} = \{f\}, \\ (b) \quad (En)[A(e, f, n) \ \& \ \varphi(f) \neq \varphi(r_n)] \Rightarrow \varphi(\beta(e, f)) \neq \varphi(f).$$

*Démonstration.* — Considérons la semi-fonction récursive  $\tau$  de trois variables ainsi définie :

Si  $\neg (Ey)[y \leq x \ \& \ T_1(e, e, y)]$ , alors  $\tau(e, f, x) \simeq \{f\}(x)$ .

Si  $(Ey)[y \leq x \ \& \ T_1(e, e, y)] \ \& \ (En)[A(e, f, n) \ \& \ \varphi(f) \neq \varphi(r_n)]$ , alors  $\tau(e, f, x) = (p)_x$ , où l'on a posé  $p = (\mu n)[A(e, f, n) \ \& \ \varphi(f) \neq \varphi(r_n)]$  <sup>(5)</sup>.

Enfin, dans les autres cas,  $\tau(e, f, x)$  n'est pas défini.

Prenons pour valeur de  $\beta(e, f)$  un nombre de Gödel de la semi-fonction  $(\lambda x)\tau(e, f, x)$  (en choisissant un nombre de Gödel qui dépende récursivement de  $e$  et  $f$ , ce qui est manifestement possible). La propriété (a) est alors évidente. D'autre part, si l'hypothèse de (b) est vérifiée et si  $p$  est le nombre ci-dessus défini, on a  $\varphi(\beta(e, f)) = \varphi(r_p) \neq \varphi(f)$ .

3. Nous pouvons maintenant démontrer le théorème.

Posons  $B(e, f) \Leftrightarrow [\varphi(f) \text{ et } \varphi(\beta(e, f)) \text{ sont définis et égaux}]$ .

Le prédicat  $B$  est récursivement énumérable. On a donc, d'après le théorème d'énumération :

$B(e, f) \Leftrightarrow (Ex) T_1(\varepsilon(f), e, x)$ , où  $\varepsilon$  est une fonction récursive.

Donnons à  $e$  la valeur particulière  $\varepsilon(f)$ , et posons  $\delta(f) = \beta(\varepsilon(f), f)$ .

Nous obtenons

$$(1) \quad (Ex) T_1(\varepsilon(f), \varepsilon(f), x) \Leftrightarrow \varphi(f) \text{ et } \varphi(\delta(f)) \text{ sont définis et égaux.}$$

Supposons que  $\{f\} \in \mathcal{R}$ . Si  $\neg (Ex) T_1(\varepsilon(f), \varepsilon(f), x)$ , alors  $\{\delta(f)\} = \{f\}$  d'après le lemme; d'où  $\varphi(f) = \varphi(\delta(f))$ , contrairement à (1). On a donc

$$(2) \quad \{f\} \in \mathcal{R} \Rightarrow (Ex) T_1(\varepsilon(f), \varepsilon(f), x).$$

Supposons maintenant qu'on ait  $A(\varepsilon(f), f, n)$ . Si  $\varphi(f) \neq \varphi(r_n)$ , alors  $\varphi(\delta(f)) \neq \varphi(f)$  d'après le lemme; d'où  $\neg (Ex) T_1(\varepsilon(f), \varepsilon(f), x)$  d'après (1), ce qui est contraire à l'hypothèse  $A(\varepsilon(f), f, n)$ . On a donc

$$(3) \quad A(\varepsilon(f), f, n) \Rightarrow \varphi(f) = \varphi(r_n).$$

Remarquons enfin que

$$(4) \quad \{f\} \in \mathcal{R} \Rightarrow [(Ex) T_1(\varepsilon(f), \varepsilon(f), x) \Rightarrow (En) A(\varepsilon(f), f, n)].$$

Soit alors  $\eta$  une fonction quelconque. De (2), (3), (4), nous déduisons

$$(5) \quad [A(\varepsilon(f), f, \tilde{\eta}(x)) \& A(\varepsilon(f'), f', \tilde{\eta}(x'))] \Rightarrow \varphi(f) = \varphi(f'),$$

$$(6) \quad \eta \in \mathcal{R} \Rightarrow (Ef) (Ex) A(\varepsilon(f), f, \tilde{\eta}(x)).$$

D'après (5), nous pouvons définir une fonctionnelle récursive  $\Psi$  en posant  $\Psi(\eta) = \varphi(f)$ , où  $f$  est le premier élément de n'importe quel couple  $(f, x)$  satisfaisant à  $A(\varepsilon(f), f, \tilde{\eta}(x))$ . Et d'après (6), si  $\eta \in \mathcal{R}$ ,  $\Psi(\eta)$  est défini et on a  $\Psi(\eta) = \Phi(\eta)$ .

4. Un sous-ensemble  $\mathcal{M}$  de  $\mathcal{R}$  sera dit *récursivement définissable* s'il existe un sous-ensemble  $M$  de  $N$  tel qu'on ait, pour tout  $e$  :

$$\{e\} \in \mathcal{R} \Rightarrow (\{e\} \in \mathcal{M} \Leftrightarrow e \in M).$$

Du théorème précédent on déduit :

COROLLAIRE. — Si  $\mathcal{M}$  est un sous-ensemble récursivement définissable de  $\mathcal{R}$ , il existe deux sous-ensembles disjoints  $E$  et  $F$  de  $N$  tels qu'on ait, pour toute fonction récursive  $\eta$  :

$$\begin{aligned} \eta \in \mathcal{M} &\Leftrightarrow (Ex) [\tilde{\eta}(x) \in E], \\ \eta \notin \mathcal{M} &\Leftrightarrow (Ex) [\tilde{\eta}(x) \in F]. \end{aligned}$$

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Introduction to Metamathematics* (Amsterdam, 1952). Définition de  $\{e\}$ , p. 340 ( $\{e\}$  est la semi-fonction récursive dont un des nombres de Gödel est  $e$ ); déf. de  $T_1$ , p. 281; déf. de  $(n)_x$ , p. 230; déf. de  $\simeq$ , p. 327; déf. de  $\tilde{\eta}$ , p. 231.

(<sup>2</sup>) A. MOSTOWSKI, *Der gegenwärtige Stand der Grundlagenforschung in der Mathematik*, Hauptreferate der 8. Polnischen Mathematikerkongress, p. 28-29.

(<sup>3</sup>) *Z. math., Logik*, 1, p. 316.

(<sup>4</sup>) La continuité des fonctionnelles de Banach-Mazur a été démontrée indépendamment par Mazur et plusieurs autres auteurs (démonstrations non publiées). Le problème reste posé de savoir si toute fonctionnelle de Banach-Mazur est la restriction à  $\mathcal{R}$  d'une fonctionnelle réursive.

(<sup>5</sup>) Bien que le prédicat  $A$  ne soit pas réursif, le nombre  $p$  ainsi défini est une semi-fonction réursive de  $e$  et  $f$ , comme on le voit facilement d'après les définitions.

(D. Lacombe, 9, rue Mazarine, Paris, 6<sup>e</sup>.)

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE DIRECTE. — *Sur une généralisation de la stricte convexité.* Note (\*) de M. JEAN MIRGUET, transmise par M. Georges Bouligand.

Tenant compte des divers cas où, en un point donné d'une orthosurface, une paratingente acquiert un rang  $> 1$ , je définis le *paratingent libre*. En ayant déduit une classe équivalente à la stricte convexité, j'en examine des extensions (<sup>1</sup>).

1. Les paratingentes libres, en un point  $M$  d'une orthosurface  $S$ , où une verticale orientée  $\Delta(M)$  a été choisie (<sup>2</sup>), parmi les droites exclues du ptg en  $M$ , se définissent à partir du signe des droites passant par  $M$  : soit  $MD$ , une demi-droite non verticale;  $MD$  sera dite *positive*, si, dans son demi-plan vertical, l'intersection de  $S$  est toujours au-dessus d'elle, sauf en  $M$ , sur toute parallèle à la verticale, dans un voisinage non nul de  $M$ ;  $MD$  sera dite *indifférente*, si elle porte une infinité de points de  $S$ , dans tout voisinage de  $M$ ; dans les autres cas,  $MD$  sera dite *negative*. Une droite  $D_1MD_2$  dont les deux demi-directions ont l'une et l'autre un signe, et toutes les deux le même signe, a le même signe qu'elles; si  $MD_1$  et  $MD_2$  ont chacune un signe, mais si leurs signes sont différents,  $D_1MD_2$  est *indifférente du premier genre*; si de  $MD_1$  et  $MD_2$  l'une, au moins, est une demi-droite indifférente,  $D_1MD_2$  est *indifférente du deuxième genre*.

Une paratingente peut ou non avoir un signe; si elle n'a pas de signe, elle est de rang  $> 1$ ; une ptg<sup>ie</sup> en  $M$  sera dite *libre*, si elle a un signe et si les autres ptg<sup>ies</sup> en  $M$ , dont elle est limite, ont toutes un signe et le même que le sien; une ptg<sup>ie</sup> qui n'est pas libre, sera dite *non libre*; une ptg<sup>ie</sup> non libre est de rang  $> 1$ ; une ptg<sup>ie</sup> libre peut ou non être de rang  $> 1$ .

THÉORÈME. — *Une paratingente non libre, qui a un signe, porte nécessairement une demi-tg frontière du ctg.*

En effet, si une ptg<sup>ie</sup>  $D_1MD_2$  avait un signe sans porter de demi-tg frontière du ctg, ni  $MD_1$ , ni  $MD_2$ , ne serait demi-tg; donc,  $D_1MD_2$ , ayant un signe, serait strictement d'appui pour le ctg, et, vu la continuité du ctg, toutes les ptg<sup>ies</sup>  $D'_1MD'_2$ , peu inclinées sur  $D_1MD_2$ , auraient le même signe qu'elle. Donc,  $D_1MD_2$  serait libre.

Si toute droite passant par  $M$ , dans un plan  $P$ , est ptg<sup>ie</sup>,  $P$  est dit *totalemt paratingent*; si ce plan  $P$  ne porte que des ptg<sup>ies</sup> libres, il est *totalemt libre*.

(T. L.). Une  $\text{ptg}^{\text{te}}$  de rang  $> 1$  sera dite  $\text{ptg}^{\text{te}}$  *supérieure*. Les droites, passant par  $M$ , exclues du  $\text{ptg}$  en  $M$ , remplissent l'intérieur ouvert d'un cône  $C(M)$ , convexe au sens large.

2. THÉORÈME. — *L'orthosurface qui, en chaque point, admet au moins un plan T. L. est équivalente à la surface strictement convexe.*

En effet, sur une surface strictement convexe, le  $\text{ptg}$  second est partout vide; par suite, si, en un point  $M$ , le  $C(M)$  est strictement convexe, le  $\text{ctg}$  ne peut présenter d'élément intérieur (car le support de cet élément serait une paratingente supérieure) et toute demi-tg doit être supportée par la frontière du  $C(M)$  (sans quoi, les droites du plan vertical de cette demi-tg, qui la sépareraient de la demi-tg située dans le demi-plan vertical opposé au sien, seraient  $\text{ptg}^{\text{tes}}$  supérieures); donc, vu la continuité du  $\text{ctg}$ , ce  $\text{ctg}$  est un demi-cône strictement convexe et dans tout plan  $P$  strictement d'appui pour le  $\text{ctg}$ , ainsi que dans tous les plans suffisamment peu inclinés sur  $P$ , toutes les  $\text{ptg}^{\text{tes}}$  ont un signe et toujours le même; donc,  $P$  est T. L. Si le  $C(M)$  est un dièdre, on voit, de même, que le  $\text{ctg}$  est un dièdre et que, dans tout plan  $P$  strictement d'appui pour ce  $\text{ctg}$  dièdre, ainsi que dans les plans d'appuis suffisamment peu inclinés sur  $P$ , toutes les  $\text{ptg}^{\text{tes}}$  ont un signe, et toujours le même, sauf peut-être l'arête; mais, si cette dernière n'avait pas le même signe que les autres, elle serait  $\text{ptg}^{\text{te}}$  supérieure; donc,  $P$  est T. L. Si le  $C(M)$  est un plan  $P$ , toutes les  $\text{ptg}^{\text{tes}}$  en  $M$  sont dans  $P$ , et, puisque non supérieures, elles ont un signe chacune; ce signe est le même pour toutes, sinon l'une, au moins, serait limite de  $\text{ptg}^{\text{tes}}$  de signe contraire au sien, donc serait supérieure; donc, toutes les  $\text{ptg}^{\text{tes}}$  en  $M$  sont libres, et  $P$  est T. L.

Inversement, soit une surface admettant, en chaque point  $M$ , un plan  $P(M)$  qui est T. L. : toutes les  $\text{ptg}^{\text{tes}}$  situées dans ce  $P(M)$  ont un signe et toutes le même, sans quoi l'une, au moins, serait non libre; donc, chaque  $\text{ptg}^{\text{te}}$ , située dans  $P(M)$ , est d'appui au sens strict pour l'intersection de la surface par son plan vertical et ces différentes intersections verticales sont toujours du même côté de  $P(M)$ . Donc,  $P(M)$  est strictement d'appui pour la surface en  $M$ ; donc, la surface admet un plan d'appui strict en chacun de ses points; donc, elle est strictement convexe.

3. La généralisation la plus immédiate de cette stricte convexité est le cas où, en chaque point de l'orthosurface, toute intersection du  $\text{ptg}$  non libre par n'importe quel plan totalement paratingent, au lieu d'être vide, est toujours constituée par une droite unique. Cette loi nouvelle entraîne cet intéressant corollaire, qu'en chaque point, c'est le  $\text{ptg}$  non libre tout entier, qui est *réduit à une seule droite* : en effet, une telle orthosurface satisfait partout, comme dans le précédent théorème, à la présence de toute demi-tg sur la frontière du  $C(M)$ ; alors, le corollaire est évident si le  $\text{ctg}$  est plan; si le  $\text{ctg}$  est dièdre, il n'y a que l'arête qui puisse être non libre, dans tous les plans totalement paratingents strictement d'appui pour le  $\text{ctg}$ , et, vu l'exigence de la loi, elle est



non libre, et, de ce fait, elle est encore la seule non libre, dans les deux plans d'appui au sens large; enfin, le ctg ne peut être strictement convexe, car les plans d'appui strict du ctg ne contiendraient que des ptg<sup>tes</sup> toujours de même signe et, par suite, libres, sans que la présence exigée d'une non libre soit possible.

Sur une surface de cette classe, que le ctg soit dièdre ou plan, l'unique paratingente qui, en chaque point est non libre, est indifférente ou de signe contraire au signe général; ce dont le cylindre, de section droite strictement convexe, n'est qu'un cas très particulier : en général, il n'y a pas plan d'appui au sens large, mais l'opposition de courbure n'a lieu que dans un seul plan vertical. On obtient le théorème classique de répartition continue de l'unique ptg<sup>te</sup> non libre, en ajoutant la clause : nulle paratingente libre n'est supérieure.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) G. BOULIGAND, *Introduction à la Géométrie infinitésimale directe*, Paris, 1932, p. 127-153; J. MIRGUET, *Ann. Éc. Norm. Sup.* 51, fasc. 3, 1934, p. 224.

(<sup>2</sup>) J. MIRGUET, *La Revue scientifique*, 83, 1947, p. 68 et suiv.

ASTROPHYSIQUE. — *Étude spectrophotométrique de deux étoiles des Hyades considérées comme sous-naines*. Note (\*) de M<sup>lle</sup> LUCIENNE DIVAN, présentée par M. André Danjon.

On a trouvé dans les Hyades plusieurs « sous-naines » F et G. L'étude de deux de ces étoiles montre qu'elles n'ont aucun des caractères spectrophotométriques des vraies sous-naines de la population II et ressemblent tout à fait aux étoiles normales de la population I. Leur faible luminosité n'est sans doute qu'apparente et ces étoiles sont probablement situées en arrière de l'amas des Hyades.

Les deux étoiles BD 22° 769 et BD 27° 667, situées dans la région des Hyades, ont des mouvements propres et des vitesses radiales, qui, d'après Van Bueren (<sup>1</sup>), indiquent qu'elles font partie de l'amas des Hyades. S'il en est bien ainsi, elles sont nettement moins lumineuses que les autres étoiles de l'amas qui ont la même couleur : H. L. Johnson et C. F. Knuckles (<sup>2</sup>) montrent que leur magnitude est supérieure à la valeur normale d'au moins deux unités et les assimilent aux étoiles appelées sous-naines.

Ce résultat est assez surprenant : en effet, les sous-naines appartiennent à la population II et l'amas des Hyades à la population I; il est donc peu vraisemblable que de vraies sous-naines fassent partie de cet amas. Nous avons donc cherché si BD 22° 769 et BD 27° 667 avaient les caractères spectrophotométriques établis pour les sous-naines dans (<sup>3</sup>). Pour cela, les paramètres  $\lambda_1$ , D et  $\Phi_b$  ont été mesurés pour les deux étoiles; les valeurs trouvées, ainsi que le nombre  $n$  de spectres étudiés pour chaque étoile sont donnés dans les colonnes 2, 3, 4 et 5 du tableau.

Étoile .....	$\lambda_1$	D.	$\Phi_b$	n.	Type spectral d'après $\lambda_1$ et D.	$\Phi_b(\Sigma)$
BD 22° 769 .....	3 770	0,151	2,25	2	F 6 V	2,23
BD 27° 667 .....	3 770	0,184	2,24	3	F 3 V	2,10

On a montré <sup>(4)</sup> que, dans l'espace  $\lambda_1$ , D,  $\Phi_b$ , les points représentatifs des étoiles normales se placent au voisinage d'une surface  $\Sigma$ , alors que ceux des sous-naines <sup>(3)</sup> se situent nettement en dessous. On peut traduire ce résultat de la façon suivante : soit  $\Phi_b(\Sigma)$  la valeur de  $\Phi_b$  pour le point de la surface  $\Sigma$  qui se projette en  $\lambda_1$  et D; pour une étoile normale, située au voisinage de  $\Sigma$ ,  $\Phi_b$  est voisin de  $\Phi_b(\Sigma)$ ; pour une sous-naine, située très en dessous de  $\Sigma$ ,  $\Phi_b$  est très inférieur (de 0,30 à 0,70 environ) à  $\Phi_b(\Sigma)$ . La colonne 7 du tableau I donne la valeur de  $\Phi_b(\Sigma)$  pour les deux étoiles étudiées ici :  $\Phi_b$  est très voisin de  $\Phi_b(\Sigma)$ ; les points représentatifs des deux étoiles sont donc situés au voisinage immédiat de  $\Sigma$ , dans la région des étoiles normales, et non dans celle des sous-naines. Ce premier résultat apparente donc BD 22° 769 et BD 27° 667 aux étoiles normales.

Un autre caractère du spectre continu différencie les sous-naines des étoiles normales : l'excès des radiations jaunes et rouges, par rapport à un corps noir de même couleur que l'étoile dans le domaine 4 600-4 000 Å, est beaucoup plus important pour une sous-naine que pour une étoile normale <sup>(2)</sup>. Or l'excès de radiations jaunes et rouges de BD 22° 769 et BD 27° 667 est tout à fait du même ordre que celui des étoiles normales de même couleur dans le domaine 4 600-4 000 Å.

Donc, BD 22° 769 et BD 27° 667 n'ont aucun des deux caractères spectrophotométriques des sous-naines et il n'y a pas dans les Hyades d'étoiles analogues aux vraies sous-naines de population II; peut-être les deux étoiles étudiées ici ne font-elles pas partie de l'amas des Hyades et sont-elles en réalité des étoiles normales situées en arrière de l'amas, deux ou trois fois plus loin de nous; mais si ce sont réellement des étoiles de l'amas, moins lumineuses que les étoiles normales, elles sont très différentes des sous-naines de la population II et s'apparentent au contraire par leurs caractères spectrophotométriques aux étoiles de la population I.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(1) *B. A. N.*, n° 432, 1952.

(2) *Ap. J.*, 122, 1955, p. 209.

(3) L. DIVAN, *Ann. Astroph.*, 19, 1956, p. 287.

(4) D. CHALONGE, *Ann. Astroph.*, 19, 1956, p. 258.

MAGNÉTISME. — *Sur l'aimantation rémanente anhystérétique des ferrimagnétiques.* Note (\*) de M<sup>lle</sup> FRANCINE RIMBERT, transmise par M. Charles Maurain.

Les lois d'acquisition par les roches des différentes aimantations rémanentes : isotherme (ARI), visqueuse (ARV), et thermorémanente (ATR), sont bien connues <sup>(1)</sup>; l'action de champs alternatifs sur ces rémanences a été aussi étudiée <sup>(2)</sup>, en vue de ses applications à l'analyse d'aimantations naturelles. Au cours de ces essais, il est apparu que le champ alternatif de désaimantation, superposé à un champ continu aussi faible que le champ terrestre, était susceptible de communiquer aux ferrimagnétiques une aimantation rémanente anhystérétique (ARA) relativement très forte <sup>(3)</sup>. Par ailleurs, on peut se demander si, en considérant les courants de foudre comme la somme d'une composante alternative et d'une composante continue, l'aimantation qu'ils communiquent aux roches foudroyées ne serait pas du type anhystérétique. Il a donc paru intéressant de faire une étude expérimentale systématique des propriétés de l'ARA. .

1. *Acquisition de l'aimantation rémanente anhystérétique.* — Les lois d'acquisition de l'aimantation anhystérétique ont été étudiées tout particulièrement par Ch. Maurain <sup>(4)</sup>. La théorie en a été faite par L. Néel <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>. Pour provoquer la *rémanence* anhystérétique, on soumet l'échantillon en essai à l'action d'un champ continu  $h$ , superposé à un champ alternatif d'intensité efficace initiale  $H$  que l'on fait décroître d'une façon continue jusqu'à zéro,  $h$  restant fixe. Puis, après suppression de  $h$ , on mesure la valeur  $\sigma$  de l'ARA. Les différentes phases de l'opération sont effectuées pendant des durées que l'on garde identiques dans tous les essais, de façon à se soustraire aux effets éventuels du traînage. Les résultats qui suivent se rapportent à des échantillons de magnétite (dispersée au taux de 1 % en poids dans du kaolin) (*fig. 1*), et de sesquioxyde de fer  $\alpha$  aggloméré (*fig. 2*) : chaque courbe représente la variation de  $\sigma$  en fonction de  $H$ , pour différentes valeurs de  $h$ . Pour une valeur donnée de  $h$ ,  $\sigma$  tend vers une limite quand le champ alternatif  $H$  croît indéfiniment; la valeur de cette aimantation limite varie avec  $h$  comme le montrent la figure 3 (pour la magnétite) et la figure 4 (pour le sesquioxyde). Sur ces figures, ont été ajoutées pour comparaison les courbes d'ARI et d'ATR correspondantes.

Ces résultats se rapportent à des champs alternatifs de fréquence 50, mais une série d'essais a montré que l'effet de fréquence était inappréciable, dans un large domaine autour de cette valeur 50.

2. *Désaimantation de l'ARA par champs alternatifs.* — La désaimantation est effectuée dans les conditions expérimentales déjà exposées <sup>(3)</sup>. Les

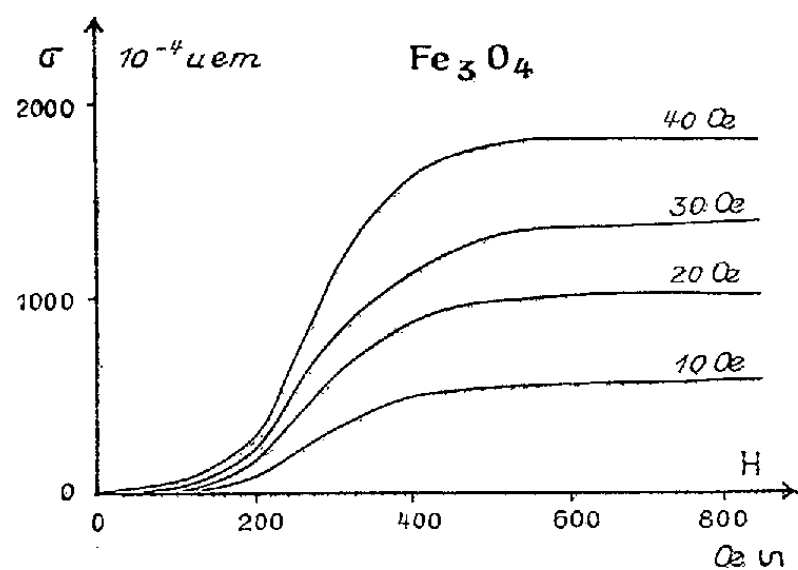


Fig. 1

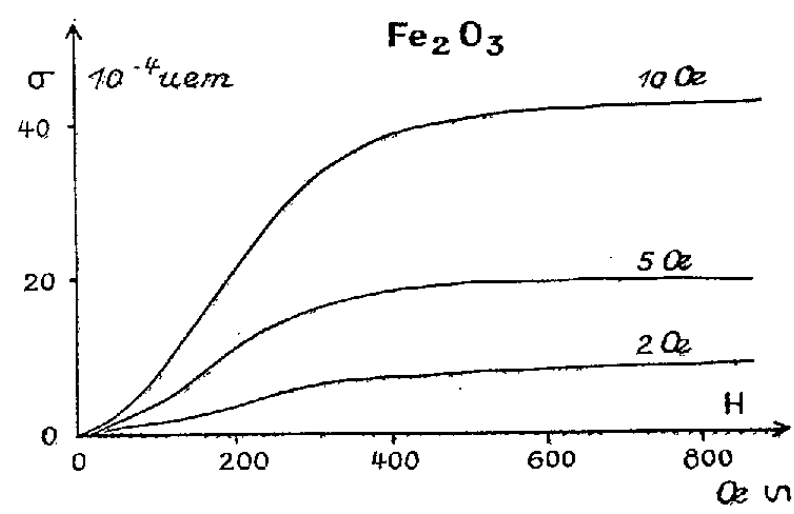


Fig. 2

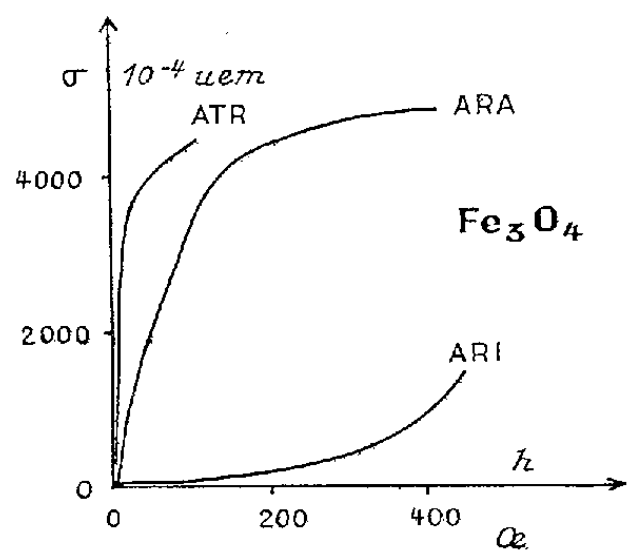


Fig. 3

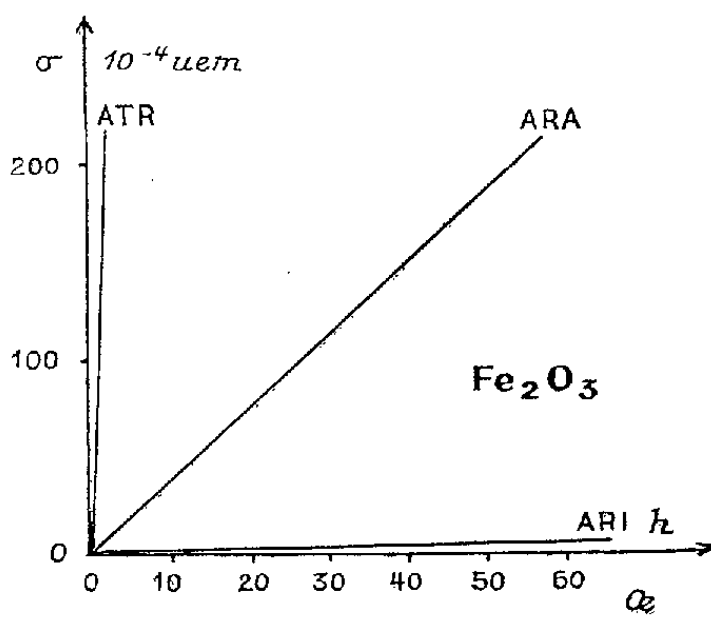


Fig. 4

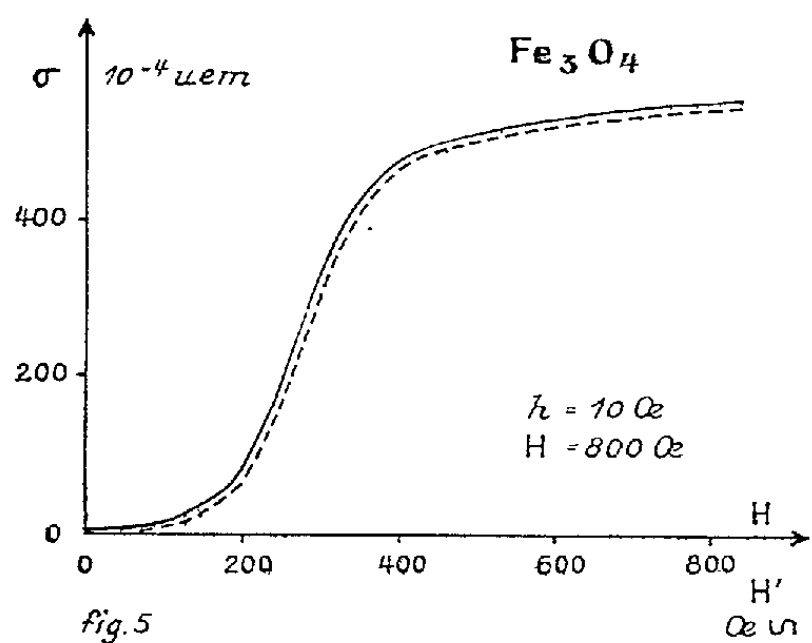


Fig. 5

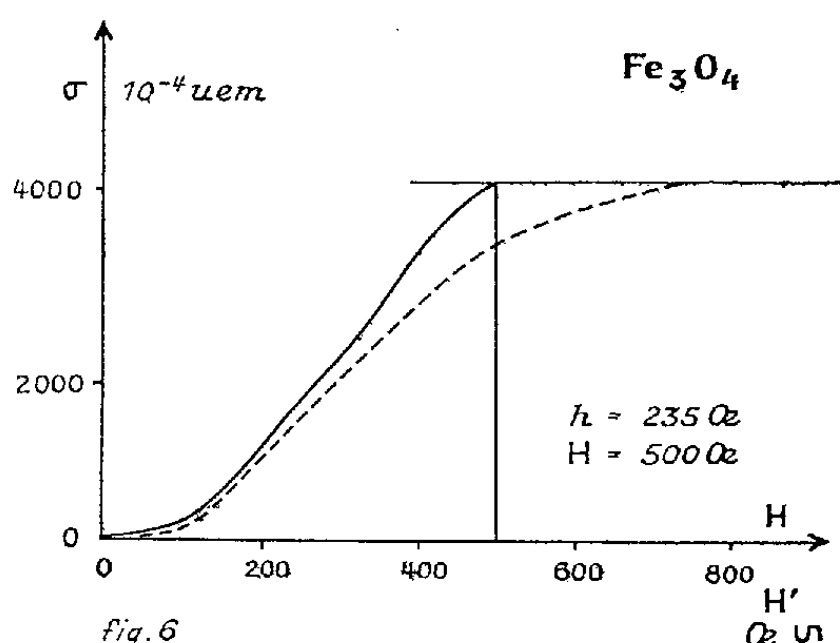


Fig. 6

Légende des fig. 5 et 6 : — acquisition de l'ARA (en fonction de H)  
--- désaimantation de l'ARA ( " " " H')

figures 5 et 6 (relatives toutes deux à la magnétite), montrent les rapports qu'il y a entre l'acquisition d'une ARA et sa désaimantation par champs alternatifs. Sur chaque figure, on a tracé en trait plein la courbe d'acquisition d'une ARA, à  $h$  constant, en fonction de  $H$ , et en pointillé la courbe représentant la quantité de l'ARA, obtenue dans l'essai final, qui est détruite progressivement par le champ alternatif  $H'$  de désaimantation :

— la figure 5 correspond à une ARA due à un champ continu  $h$  (10 Oe) petit devant le champ alternatif  $H$  (800 Oe); les deux courbes sont pratiquement confondues : ceci signifie qu'un champ de désaimantation  $H_i$  détruit exactement la partie de l'ARA qui avait été acquise dans un champ  $H_i = H_i'$ . Il y a là un rapprochement à faire avec les lois d'acquisition et de désaimantation par réchauffements d'ATR partielles, établies par E. Thellier <sup>(1)</sup>.

— la figure 6 correspond à une ARA due à des champs  $h$  (235 Oe) et  $H$  (500 Oe) du même ordre de grandeur; les deux courbes, ici, diffèrent, et l'on voit que la désaimantation est réalisée (à 1 % de la valeur initiale) pour un champ alternatif  $H'$  qui est de l'ordre de  $h + H$ .

Ces résultats sont en accord avec la théorie de l'aimantation que L. Néel a proposée pour les grains fins <sup>(2)</sup>, et qu'il a par la suite étendue aux ensembles de gros grains <sup>(3)</sup>.

3. *Utilisation de ces résultats à l'analyse d'une aimantation naturelle.* — Si la courbe de désaimantation par champ alternatif d'une aimantation naturelle fait penser qu'il s'agit d'une ARA, on peut retrouver les valeurs des champs  $h_n$  et  $H_n$  qui l'avaient créée (à condition que  $h_n$  ait été petit devant  $H_n$ ) : le champ  $H_n$  sera très sensiblement celui pour lequel la désaimantation a lieu, et le champ  $h_n$  sera celui qui provoquera une aimantation égale à l'aimantation naturelle, dans une expérience d'aimantation anhystérétique où l'on fera croître progressivement  $h$  en gardant  $H = H_n$ .

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(1) E. THELLIER, publications antérieures et *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 205-218.

(2) F. RIMBERT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 890 et 2536.

(3) E. THELLIER et F. RIMBERT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1399.

(4) *J. Phys. Rad.*, 3, 1904, p. 417.

(5) *Cah. Phys.*, 12, 1942, p. 2 et 13, 1943, p. 18.

(6) *Phil. Mag.*, 4, 1955, p. 191-241.

(7) *Ann. Géophys.*, 5, 1949, p. 99-136.

MAGNÉTISME. — *Résonance ferrimagnétique du grenat d'erbium à 9 400 MHz.*

Note (\*) de M. JEAN PAULEVÉ, transmise par M. Louis Néel.

Le ferrite d'erbium à structure grenat  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Er}_2\text{O}_3$ , étudié récemment par R. Pauthenet <sup>(1)</sup> du point de vue magnétique, présente une tempé-

rature de compensation à 84° K. Il rentre dans la série des grenats de terres rares découverts récemment par F. Bertaut et F. Forrat <sup>(2)</sup>.

*Etude expérimentale.* — Nous avons étudié en résonance ferrimagnétique un échantillon polycristallin sphérique, de 4 à 530° K. Les variations du champ de résonance avec la température sont représentées sur la figure ci-dessous.

Pour la branche située au-dessus de  $T_c$ , les raies de résonance s'élargissent considérablement à l'approche de  $T_c$ , en diminuant d'intensité jusqu'à n'être plus observables.

Au-dessous de  $T_c$ , les résonances comprises entre  $T_c$  et 20° K sont très faibles et disparaissent également par diminution de leur intensité, en approchant de  $T_c$ . En dessous de 20° K, leur intensité augmente.

*Interprétation des résultats.* — La structure et les propriétés magnétiques du grenat d'erbium sont très voisines de celles du grenat de gadolinium, et comme pour ce dernier <sup>(3)</sup>, le fort couplage existant dans l'assemblage ferrimagnétique des deux réseaux de fer, nous permet de le traiter, du point de vue de la résonance, comme un ferrite à deux sous-réseaux : l'un de fer, l'autre d'erbium.

Ce corps présente toutefois une différence importante avec les ferrimagnétiques étudiés jusqu'à présent : le sous-réseau d'erbium est constitué d'ions, ayant un facteur de Landé très différent de 2 : la formule classique donne 1,2.

Loin de la température de compensation on sait que si l'on désigne par  $M_1$  et  $M_2$  les aimantations des sous-réseaux,  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  leurs rapports gyromagnétiques,  $\gamma_{\text{eff}}$ , le rapport gyromagnétique effectif de l'ensemble

$$\gamma_{\text{eff}} = \frac{M_1 + M_2}{\frac{M_1}{\gamma_1} + \frac{M_2}{\gamma_2}},$$

d'où l'on déduit facilement

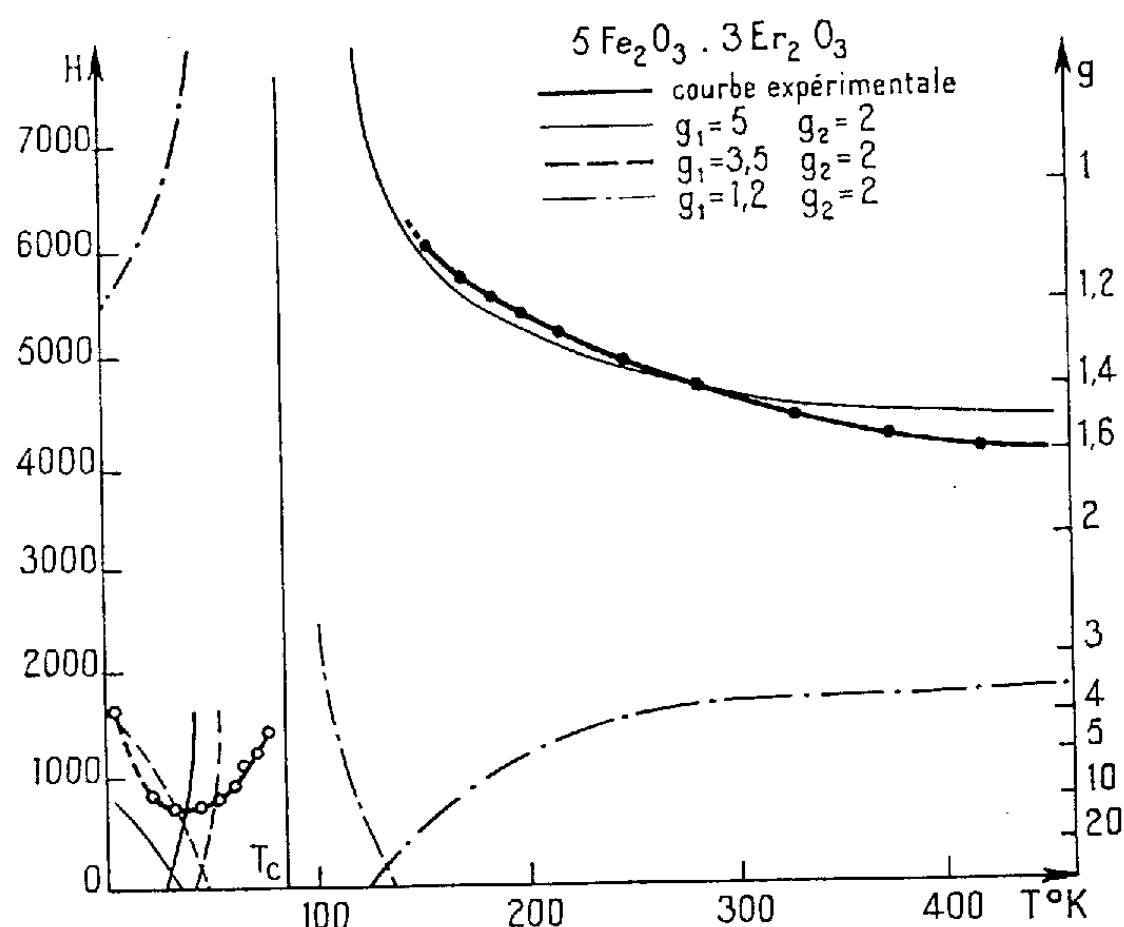
$$-\frac{M_1}{M_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{\gamma_2 - \gamma_{\text{eff}}}{\gamma_1 - \gamma_{\text{eff}}},$$

$M_1$  et  $M_2$  étant toujours de signes contraires, on doit donc avoir

$$\gamma_1 \text{ et } \gamma_2 < \gamma_{\text{eff}} \quad \text{ou} \quad \gamma_1 \text{ et } \gamma_2 > \gamma_{\text{eff}},$$

or la valeur expérimentale de  $g_{\text{eff}}$ , au-dessus de  $T_c$ , est toujours inférieure à 1,6. Le facteur  $g$  du réseau de fer restant voisin de 2 comme l'a montré l'étude des grenats de gadolinium <sup>(3)</sup> et d'yttrium <sup>(4)</sup>, on en déduit que le  $g$  de l'erbium doit être supérieur à 1,6, ce qui est incompatible avec le facteur de Landé classique 1,2. Il apparaît donc ici de façon particulièrement nette, étant donné la valeur des écarts observés, que le facteur  $g$  que nous utilisons en résonance ferrimagnétique, et que C. Kittel <sup>(5)</sup>

appelle plutôt « spectroscopic splitting factor », est différent du facteur de Landé. (Nous donnons à titre indicatif sur la figure ci-dessous les courbes théoriques calculées en attribuant à l'erbium un  $g$  de 1,2 et au fer un  $g$  de 2 : elles n'ont aucun rapport avec les valeurs expérimentales.)



L'étude thermomagnétique du grenat d'erbium <sup>(1)</sup> a montré l'existence d'un fort champ cristallin qui se manifeste aux basses températures (inférieures à 60° K) par des effets sur la susceptibilité magnétique, et par une forte anisotropie. Aux températures plus élevées, il ne perturbe pas les mesures de susceptibilité, car l'énergie du couplage reste alors petite devant  $kT$ , mais n'en existe pas moins <sup>(10)</sup>.

Or, C. Kittel <sup>(5)</sup> a montré — et ses calculs ont été confirmés par Van Vleck <sup>(6)</sup> — sur un modèle particulier, que s'il existe un couplage entre l'orbite et le réseau, on peut admettre en première approximation, dans les expériences de résonance magnétique, que les changements du moment cinétique orbital sont neutralisés, par un changement compensateur du moment cinétique du réseau.

Dans ces conditions, l'équation macroscopique du mouvement du réseau d'erbium, sous l'action d'un champ magnétique effectif  $H$  agissant sur ce réseau, qui s'écrit

$$\frac{d}{dt}(\vec{J}_{\text{spin}} + \vec{J}_{\text{orb}} + \vec{J}_{\text{rés}}) = (\vec{M}_{\text{spin}} + \vec{M}_{\text{orb}} + \vec{M}_{\text{rés}}) \wedge \vec{H},$$

se réduit à

$$\frac{d}{dt}\vec{J}_{\text{spin}} = (\vec{M}_{\text{spin}} + \vec{M}_{\text{orb}}) \wedge \vec{H},$$



en négligeant  $M_{\text{rés}}$ , qui est très faible devant les autres termes. Ceci revient à attribuer à ce réseau un rapport gyromagnétique

$$\gamma = \frac{M_{\text{spin}} + M_{\text{orb}}}{J_{\text{spin}}}.$$

Dans le cas de l'erbium, cette hypothèse conduit à un  $g$  de 6. On peut donc s'attendre selon les valeurs du couplage orbite-réseau à des rapports gyromagnétiques de l'erbium correspondant à des facteurs  $g$  compris entre 1,2 et 6.

Or, en prenant pour le réseau de fer un facteur  $g$  voisin de 2, on obtient un bon accord avec les courbes expérimentales, en attribuant à l'erbium, dans le calcul des champs de résonance, un facteur  $g$  de l'ordre de 5 au-dessus de 100° K. Aux basses températures, l'accord est meilleur avec des valeurs de l'ordre de 3,5.

Les variations d'intensité et de largeur des raies signalées plus haut s'accordent alors parfaitement avec la discussion des solutions des équations de résonance des ferrites à température de compensation <sup>(7)</sup>, <sup>(8)</sup>.

Les écarts observés aux très basses températures entre les courbes théoriques et expérimentales sont dus à l'influence de l'anisotropie magnétique que nous négligeons dans le calcul théorique, et qui joue un rôle perturbateur notable dans les champs faibles <sup>(2)</sup>.

Le calcul laisse prévoir que les résonances comprises entre  $T_c$ , température de compensation des moments cinétiques, et  $T_1$ , auraient lieu dans un champ H. F. tournant inverse, mais il n'a pas été possible de faire des mesures en champ polarisé à cette température.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

<sup>(1)</sup> Thèse, Grenoble, janvier 1957.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 382.

<sup>(3)</sup> J. PAULEVÉ, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1908.

<sup>(4)</sup> J. F. DILLON, *Phys. Rev.*, 103, 1957, p. 759.

<sup>(5)</sup> *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 743.

<sup>(6)</sup> *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 266.

<sup>(7)</sup> B. DREYFUS, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1270.

<sup>(8)</sup> PAULEVÉ et DREYFUS, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1273.

<sup>(9)</sup> J. PAULEVÉ, *Soc. Franç. de Phys.* (Section du Sud-Est), séance du 12 juin 1957 [*J. Phys. Rad.* (sous presse)].

<sup>(10)</sup> Y. AYANT, Communication particulière.

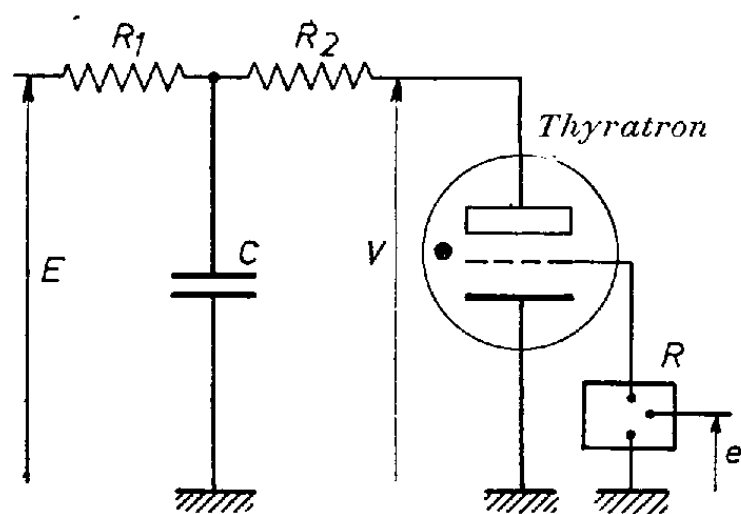
ÉLECTRONIQUE. — *Sur un comportement particulier des triodes à gaz en régime relaxé.* Note (\*) de MM. **JEAN LAGASSE**, **ROBERT LACOSTE** et **GEORGES GIRALT**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs étudient le comportement d'une triode à gaz dans un oscillateur à relaxation; ils montrent que la tension minimum aux bornes du thyatron peut devenir très faible et pratiquement nulle pour certaines valeurs de la constante de temps du circuit plaque.

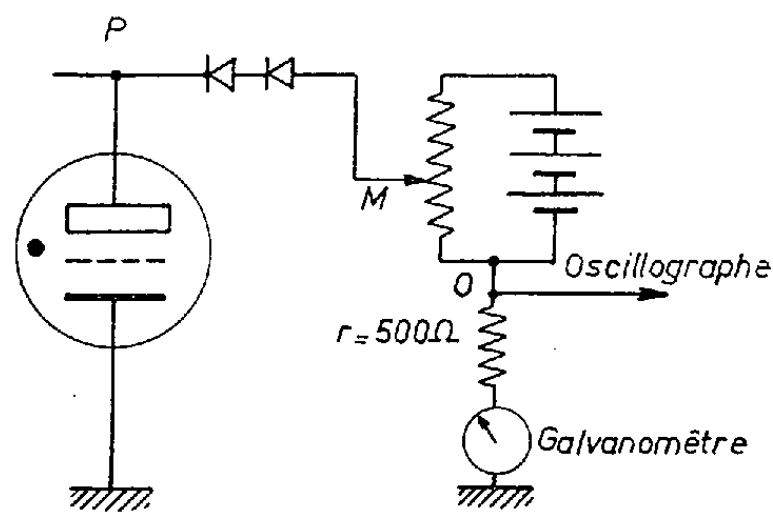
Lors du fonctionnement d'un oscillateur à relaxation utilisant un thyatron, la tension aux bornes du tube varie entre deux valeurs caractéristiques de sa construction et essentiellement du gaz de remplissage. Ces deux valeurs : potentiel d'allumage et potentiel d'extinction sont réputées bien connues et pratiquement identiques pour tous les thyatrons d'un même type.

En ce qui concerne la tension d'extinction, on a toujours admis qu'elle correspondait au minimum de la tension d'arc, dont on sait d'ailleurs que la variation avec le courant est extrêmement lente au voisinage de ce minimum; sa valeur est alors comprise entre 8 et 25 V, suivant le type de triode à gaz utilisé.

Cette hypothèse ne nous ayant pas paru justifiée dans un certain nombre de cas, nous nous sommes attachés à mesurer la valeur de la tension minimum apparaissant aux bornes d'un thyatron lors d'oscillations de relaxation. La figure 1 ci-dessous, rappelant le schéma de principe d'un oscillateur du type « base de temps », nous permettra de préciser les notations employées.



— Figure 1 —



— Figure 2 —

Notons que les oscillations peuvent être libres ou au contraire synchronisées par un signal  $e$  appliqué sur la grille du tube : nous n'aurons par la suite aucune distinction à faire entre ces deux cas.

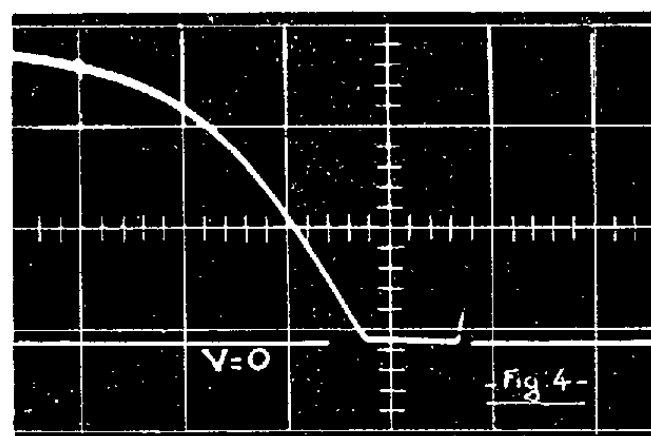
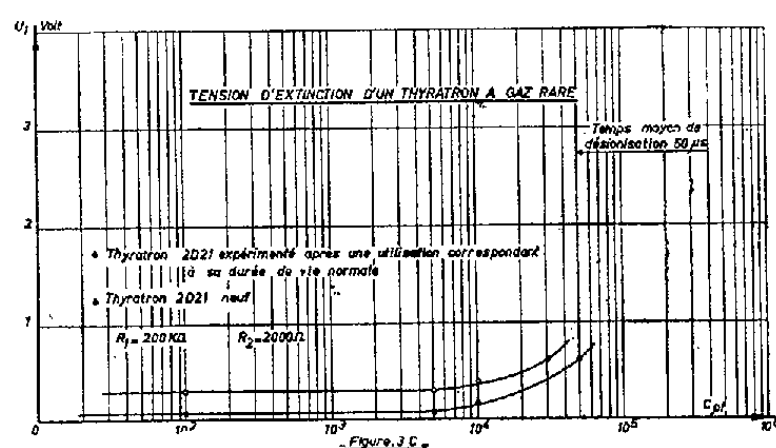
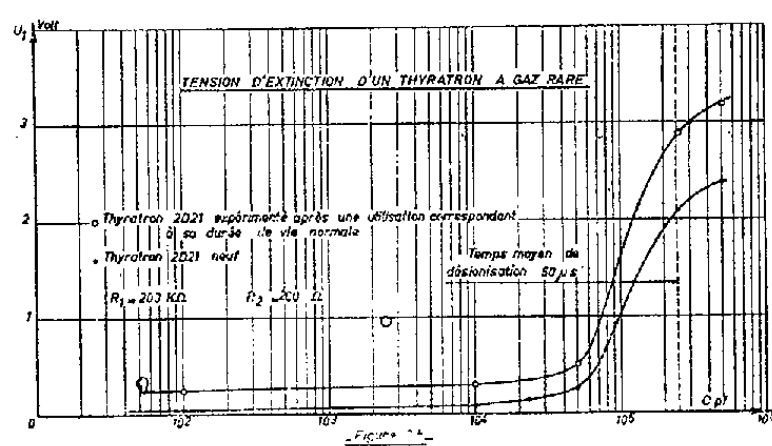
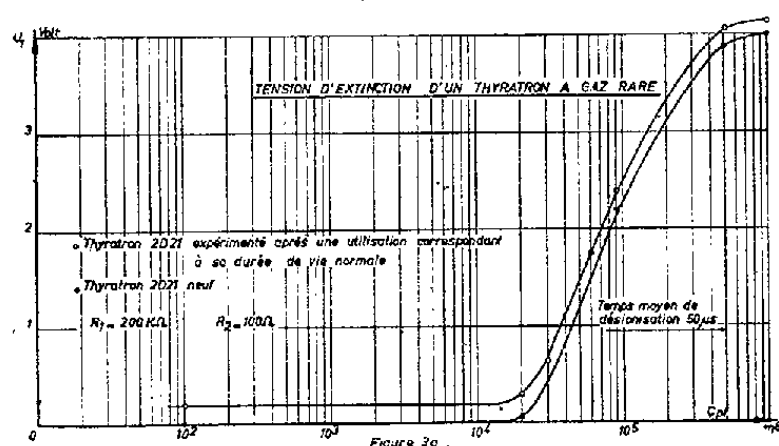
Examinons maintenant de plus près les phénomènes qui interviennent lorsque la tension aux bornes du condensateur C atteint, à la chute de tension près dans la résistance  $R_2$ , la valeur correspondant au minimum de la tension d'arc. Pour que la tension-plaque du thyatron cesse alors de diminuer, il faudrait que la charge du condensateur de capacité C s'accroisse ou demeure au moins constante; or, pendant tout le temps de désionisation, le thyatron qui se comporte comme une impédance de valeur rapidement croissante, continue cependant de conduire : si donc on suppose que l'on a, avec les notations de la figure 1,

$$\frac{R_2 E}{R_1 + R_2} \gg V_{\text{min arc}},$$

condition nécessaire pour que le montage puisse fonctionner en relaxateur, le condensateur se décharge et, par conséquent, la tension aux bornes du tube tombe au-dessous de la tension minimum d'arc.

On peut même s'attendre, lorsque le produit  $R_2 C$  est choisi très inférieur au temps de désionisation, à voir la tension minimum aux bornes du thyatron devenir pratiquement nulle.

Le schéma de la figure 2 ci-dessus, donne le montage que nous avons utilisé pour mesurer avec une précision absolue de l'ordre de 0,1 V la valeur réelle du potentiel d'extinction des thyatrons.



Désignons respectivement par  $V_P$  et  $V_M$  les potentiels des points P et M. Tant que  $V_P$  est supérieur à  $V_M$ , aucun courant ne traverse les diodes, ni par conséquent le galvanomètre G. Par contre, dès que  $V_M$  devient

légèrement supérieur à  $V_p$ , le minimum de la courbe « en dents de scie » apparaît légèrement déformé, sur l'oscillographe branché en O. A l'aide de ce dispositif, nous avons plus particulièrement étudié le thyatron 2 D 21 à atmosphère de xénon dont le temps de désionisation est voisin de  $50 \mu s$ .

Les figures 3 *a*, *b* et *c* donnent pour ce type de triode à gaz, et pour trois valeurs de la résistance  $R_2$ , les variations du potentiel d'extinction en fonction de la capacité du condensateur C. Ces graphiques confirment bien le point de vue que nous venons d'exposer : à savoir que pour des constantes de temps  $R_2 C$  petites devant la valeur moyenne du temps de désionisation, la tension aux bornes du thyatron tombe à des valeurs très faibles et même nulles et que, au contraire, dès que le produit  $R_2 C$  atteint une valeur de l'ordre du temps de désionisation, cette tension s'accroît très rapidement pour atteindre la valeur bien connue de la tension minimum d'arc.

La figure 4 reproduit un enregistrement obtenu sur un oscillographe cathodique à grande vitesse de balayage et donnant les variations de la tension-plaque du thyatron en fonction du temps. On remarque, en particulier, que cet enregistrement fait apparaître, par une méthode différente de la précédente, la valeur pratiquement nulle du potentiel d'extinction. Notons enfin que des mesures semblables ont été faites sur des thyatrons à vapeur de mercure et qu'elles ont conduit aux mêmes conclusions.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Décharge électrique silencieuse dans l'air à basse fréquence, avec emploi d'électrodes isolantes.* Note (\*) de MM. D. P. JATAR et H. D. SHARMA, présentée par M. Georges Darrieus.

Peu d'études <sup>(1)</sup> de décharges électriques avec électrodes isolantes semblent avoir été faites, bien que leur importance soit grande <sup>(2)</sup> pour élucider les modalités de l'émission électronique de la cathode et quelques phénomènes intéressants tels que les effets H. Pætow <sup>(3)</sup> et J. Malter <sup>(4)</sup>. Dans ces dernières années la décharge électrique silencieuse à basse fréquence a fait l'objet de recherches <sup>(5)</sup> en vue d'étudier l'effet Joshi avec une seule ou deux électrodes de verre.

Toutefois, ces études se rapportent toutes à des électrodes en verre, sans que d'autres isolants aient été examinés. La présente Note porte sur des études préliminaires de la décharge électrique à basse fréquence dans l'air avec des électrodes en cire d'abeilles sous l'influence de la lumière d'une ampoule de 500 W 220 V (Philips Photolita).

La disposition générale de l'expérience est en principe celle adoptée

antérieurement (<sup>4</sup>), avec séchage de l'air du laboratoire sur  $P_2O_5$ . Le tube de décharge utilisant des électrodes planes et parallèles en cire d'abeilles à une distance de 3,2 cm était excité par un transformateur à haute tension à 50 Hz.

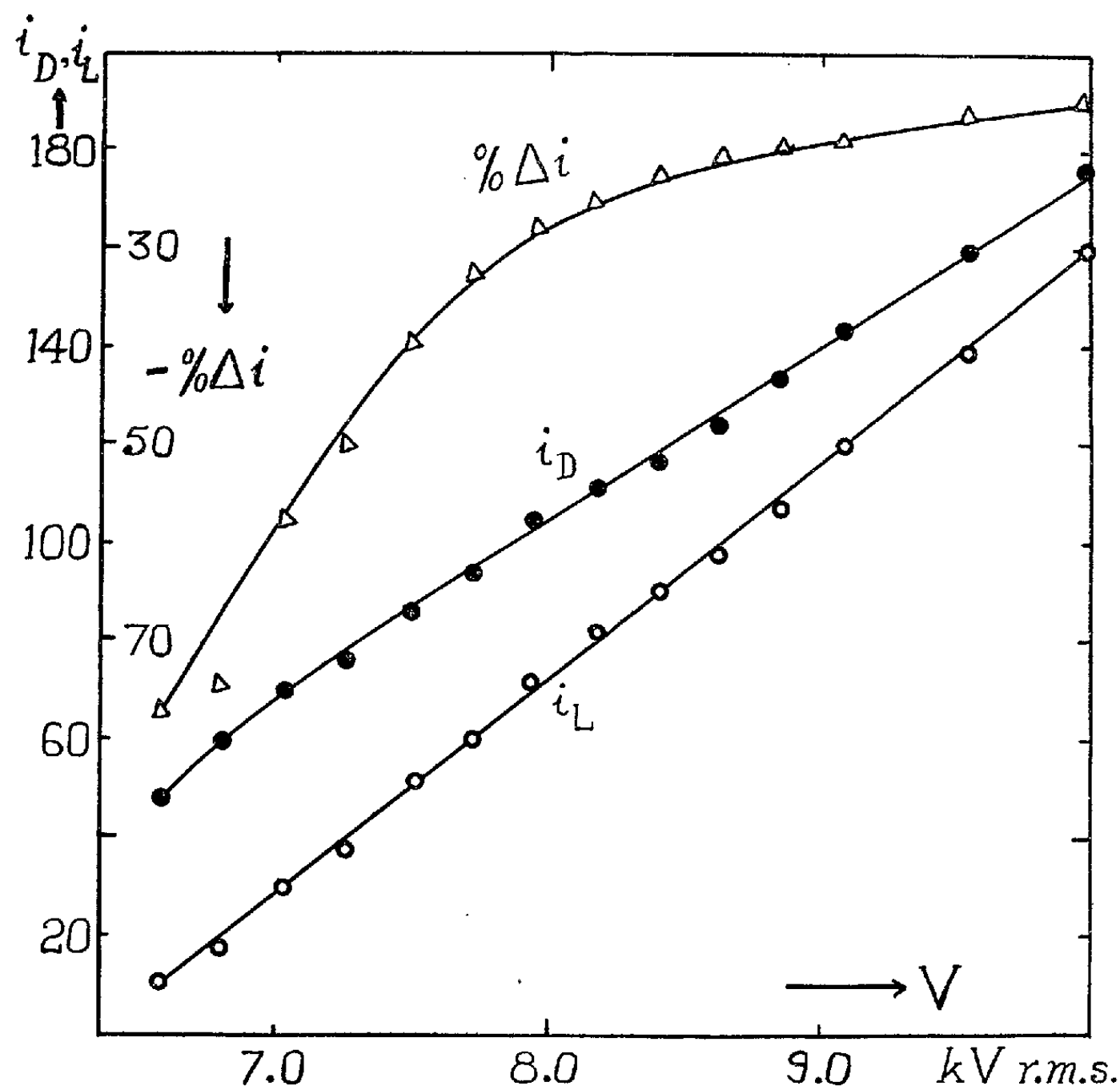


Fig. 1. — Variation du courant de décharge dans l'obscurité  $i_D$ , à la lumière  $i_L$ , et effet Joshi relatif  $\% \Delta i$ , en fonction de la tension appliquée  $V$  en kV (valeur efficace)  $i_D$  et  $i_L$  en unités arbitraires.

Le courant de décharge était mesuré par un galvanomètre à cadre mobile dans le circuit plaque de la détectrice (1 H 5 GT) relié à la ligne à basse tension par une résistance. La forme d'onde du courant était observée simultanément, comme déviation verticale sur un oscilloscope alimenté par la chute de tension à travers une autre résistance. La figure 1 donne des résultats typiques pour le courant de décharge dans l'obscurité,  $i_D$ , et à la lumière,  $i_L$ , ainsi que pour l'effet Joshi  $\% \Delta i = 100 (i_L - i_D)/i_D$  pour une pression de 50 mm Hg. Une étude oscillographique indique que, comme dans le cas des électrodes en verre (<sup>7</sup>), le courant de décharge consiste en de nombreuses impulsions à haute fréquence superposées à une sinusoïde. L'irradiation diminue l'amplitude des impulsions. L'examen

visuel dans l'obscurité n'a pas révélé de différence sensible entre les effluves pour les électrodes de cire ou de verre. D'autres diélectriques, ébonite, bakélite, matière plastique, mica, porcelaine de Chine, ou d'autres cires telles que paraffine, carnauba. etc., ont été aussi étudiés. L'étude se poursuit et les détails seront publiés ailleurs.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) A. GUNTHERSCHULZE et H. FRICKE, *Z. Phys.*, 86, 1933, p. 451; 86, 1933, p. 821.

(<sup>2</sup>) W. N. ENGLISH, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 179; A. GUNTHERSCHULZE et W. BAR, *Z. Phys.*, 106, 1937, p. 662.

(<sup>3</sup>) *Z. Phys.*, 111, 1939, p. 770; 117, 1941, p. 399.

(<sup>4</sup>) *Phys. Rev.*, 49, 1936, p. 478; 50, 1936, p. 48.

(<sup>5</sup>) H. J. ARNIKAR, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 917.

(<sup>6</sup>) D. P. JATAR et H. D. SHARMA, *J. Sc. Industr. Res. (India)*, 13 B, 1956, p. 417.

(<sup>7</sup>) S. R. KHASTGIR et P. S. V. SETTY, *Proc. Phys. Soc. (Lond)*, B 63, 1952, p. 823.

(Département de Physique, Université de Saugar, Inde.)

PHOTOGRAPHIE. — *Étude des fluctuations de transparence des plaques photographiques exposées à des électrons.* Note (\*) de M. **PIERRE VERNIER**, présentée par M. André Danjon.

Cette étude, à la fois expérimentale et théorique des paramètres modifiant les fluctuations de transparence des plaques photographiques exposées à des électrons, a permis de préciser les meilleures conditions d'utilisation des plaques photographiques dans le télescope électronique.

Le rôle de la plaque photographique dans le télescope électronique est de fournir une estimation  $\nu$  de l'espérance mathématique  $n$  du nombre d'électrons dont le premier impact sur l'émulsion est reçu par une surface  $S$  de plaque.

Nous avons vu (<sup>1</sup>) que la quantité  $\bar{D} = \text{colog } \bar{T}$  est normalement une fonction linéaire de  $n$ . ( $\bar{T}$  et  $\Delta T$  désignent l'espérance mathématique et l'écart type de la transparence  $T$  de la surface  $S$  de plaque, pour une plaque uniformément exposée,  $\bar{D}$  représente une densité moyenne.) Il sera donc commode de déduire  $\nu$  de  $\text{colog } T$  et la valeur de cette estimation pourra être caractérisée par  $\Delta\nu/n$  ( $\Delta\nu$  désigne l'écart type de  $\nu$ ) qui est très voisin de  $V = (0,434 \Delta T)/\bar{D}\bar{T}$ .

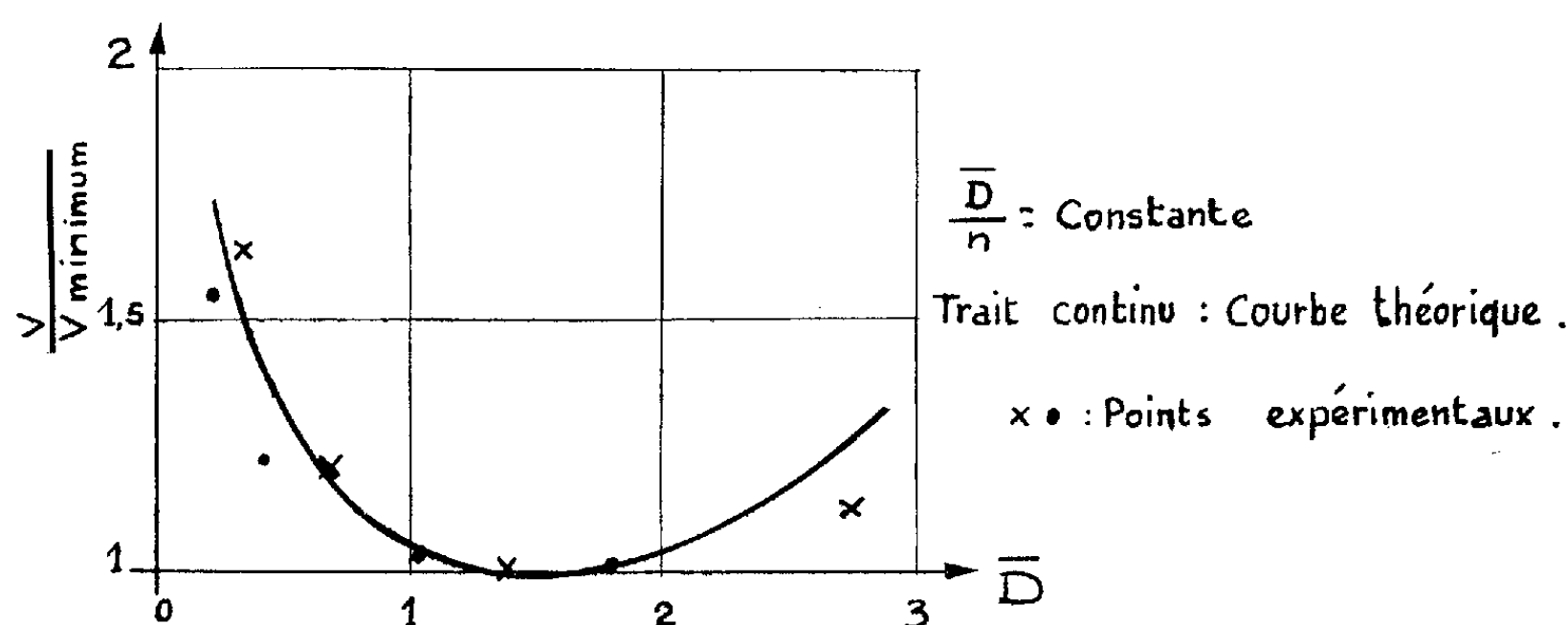
Nous avons entrepris de déterminer expérimentalement  $V$ . Pour cela nous avons exposé, dans un télescope électronique, des plaques photographiques nucléaires Ilford ( $G_5$  et  $C_2$ ) à des flux uniformes d'électrons. Nous avons mesuré la transparence  $T$  d'un grand nombre (200 à 400) de surfaces  $S$  circulaires de même diamètre. Nous en avons déduit une estimation de  $\Delta T$  et de  $\bar{T}$ , d'où une estimation de  $V$ . Nous avons fait ces mesures dans un domaine de

plaque assez petit pour que  $T$  puisse être considéré comme constant dans ce domaine. Nous l'avons vérifié en prenant des plaques à grain ultrafin (maximum resolution) et en prenant des surfaces  $S$  beaucoup plus grandes que celles utilisées pour mesurer  $V$ .

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Nous avons fait varier les différents paramètres dont pouvait dépendre  $V$  :

1° Nous avons fait varier le diamètre  $\delta$  de  $S$  de 3,9 à 32  $\mu$ . Pour une même plaque,  $V\sqrt{S}$  croît avec  $S$  pour atteindre une limite et rester constant dès que  $\delta$  est assez grand devant les dimensions des traces des électrons. Cette condition est réalisée dès  $\delta = 3,9 \mu$  pour des plaques développées peu énergiquement ou exposées à des électrons de faible énergie ;

2°  $S$  restant constant, nous avons fait varier  $n$ .  $V$  varie comme  $1/\sqrt{n}$  quand  $u$  augmente à partir de zéro, puis sa décroissance s'atténue et  $V$  passe par un minimum quand la densité  $\bar{D} = \text{colog } \bar{T}$  atteint une valeur comprise entre 1 et 2 (*figure*) ;



3° pour des densités faibles,  $V$  est à peu près indépendant du type de plaque à électron utilisé ( $G_5$  ou  $C_2$ ), ainsi que de la façon dont la plaque est développée (révélateur ID 19 pendant 25 mn ou révélateur ID 19 dilué 10 fois pendant 3 mn). Mais  $V$  augmente quand l'énergie des électrons diminue ;

4° des mesures absolues approximatives de la quantité d'électricité reçue par les plaques ont montré que  $V$  était pour des électrons de 20 à 30 kV très peu supérieur à  $1/\sqrt{n}$  (entre 0 et 30 %).

INTERPRÉTATION THÉORIQUE. — Pour rendre compte de ces phénomènes, nous avons conçu un modèle de plaque où la transparence est égale au rapport  $S'/S$ ,  $S'$  étant la portion de  $S$  où ne se projette aucun grain d'argent. Un tel modèle est d'autant meilleur que la limite de résolution de l'objectif du microphotomètre est plus petite par rapport aux dimensions des traces des électrons.



*Notations.* — Soient :

$\sigma_i(x - x', y - y')$ , la surface commune à la trace de l'électron  $i$  et à celle-ci décalée de  $x - x'$  et  $y - y'$  suivant deux axes de coordonnées rectangulaires situés dans le plan de la plaque;

$\sigma(x - x', y - y')$ , la moyenne arithmétique de  $\sigma_i(x - x', y - y')$  pour un grand nombre d'électrons;

$s_i$ , la surface de la trace de l'électron  $i$ ;

$s$ , la moyenne arithmétique de  $s_i$  pour un grand nombre d'électrons;

$\overline{s_i^2}$ , la moyenne arithmétique de  $s_i^2$  pour un grand nombre d'électrons;

$\tau_i(X, Y)$  l'aire commune à la surface  $S$  et à la trace de l'électron  $i$  décalée de  $X, Y$  suivant deux axes de coordonnées rectangulaires situés dans le plan de la plaque;

$\psi(x, y)$  une fonction des coordonnées  $x, y$  d'un point  $P$  de la plaque, nulle si le point  $P$  est extérieur à la surface  $S$ , égale à 1 dans le cas contraire.

Nous avons trouvé avec quelques hypothèses simplificatrices

$$(1) \quad \overline{T} = \exp - \frac{ns}{S} \quad (1),$$

$$(2) \quad \left( \frac{\Delta T}{\overline{T}} \right)^2 = \frac{1}{S^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, y) \psi(x', y') \\ \times \left[ \exp \frac{n\sigma(x - x', y - y')}{S} - 1 \right] dx dy dx' dy'.$$

De la formule (2) il résulte que pour des surfaces  $S$  dont les dimensions sont grandes devant celles des traces, la loi des aires est observée, résultat confirmé par l'expérience.

Le calcul des variations de  $V$  en fonction de  $n, S$  restant constant, à partir d'une fonction  $\sigma(x - x', y - y')$  déterminée empiriquement à partir de traces photographiées donne des résultats en accord avec l'expérience (*figure*).

Aux faibles densités la formule (2) devient

$$(3) \quad \left( \frac{\Delta T}{\overline{T}} \right)^2 = \frac{n}{S^2} \overline{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \tau_i^2(X, Y) dX dY}.$$

L'intégrale surmontée d'un trait désigne la moyenne de cette intégrale pour un grand nombre d'électrons.

De la formule (3) nous avons tiré.

$$(4) \quad V^2 = \frac{1}{n} \frac{\overline{s_i^2}}{s^2}.$$

L'observation des traces des électrons montre que la dispersion des aires  $(\overline{s_i^2} - s^2)/s^2$ , faible pour les électrons de 30 et 25 kV, quel que soit le développement, croît quand la tension diminue, résultat en bon accord avec la croissance de  $V$  constatée quand la tension diminue.

En assimilant les traces des électrons à des cercles de même diamètre  $\varepsilon$ , nous avons calculé quand la surface  $S$  est un cercle de diamètre  $\delta$ , pour  $\delta > \varepsilon$ , que  $V$  varie comme  $(1/\delta)[1 - 0,577(\varepsilon/\delta)]$ .

L'expérience confirme ce résultat. Cette augmentation apparente dans la précision de l'estimation quand  $\varepsilon$  croît correspond, en réalité, à une perte de pouvoir séparateur.

La théorie que nous avons établie représente donc bien les phénomènes de fluctuations dans les circonstances où nous les avons mesurées (surface  $S$  petites, plaques nucléaires). Remarquons qu'un instrument de mesure quel qu'il soit, ne peut donner de mesure telle que  $\Delta V/n$  soit inférieur à  $1/\sqrt{n}$ . Le résultat des mesures absolues de  $V$  montre donc que la méthode consistant à mesurer la transparence de plaques nucléaires, au moins pour des surfaces  $S$  pas trop grandes, est une bonne façon d'estimer la quantité d'électricité émise par la cathode d'un télescope électronique, quand celui-ci fonctionne sous une tension de 20 à 30 kV, si la densité  $\bar{D}$  ne dépasse pas 0,5.

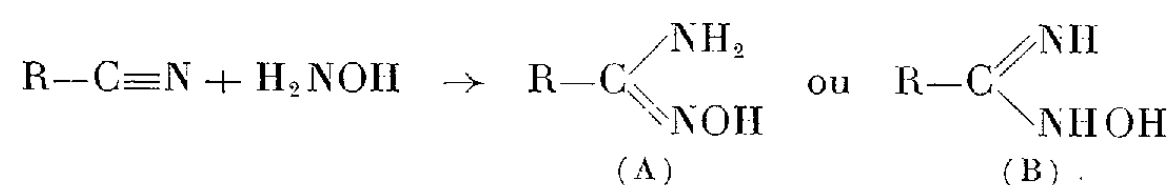
(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3047.

(Laboratoire de Physique astronomique, Observatoire de Paris.)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur la structure de quelques amidoximes*. Note (\*) de M. JEAN BARRANS, M<sup>me</sup> RAYMONDE MATHIS-NOËL et M. FERDINAND MATHIS, transmise par M. Jean Cabannes.

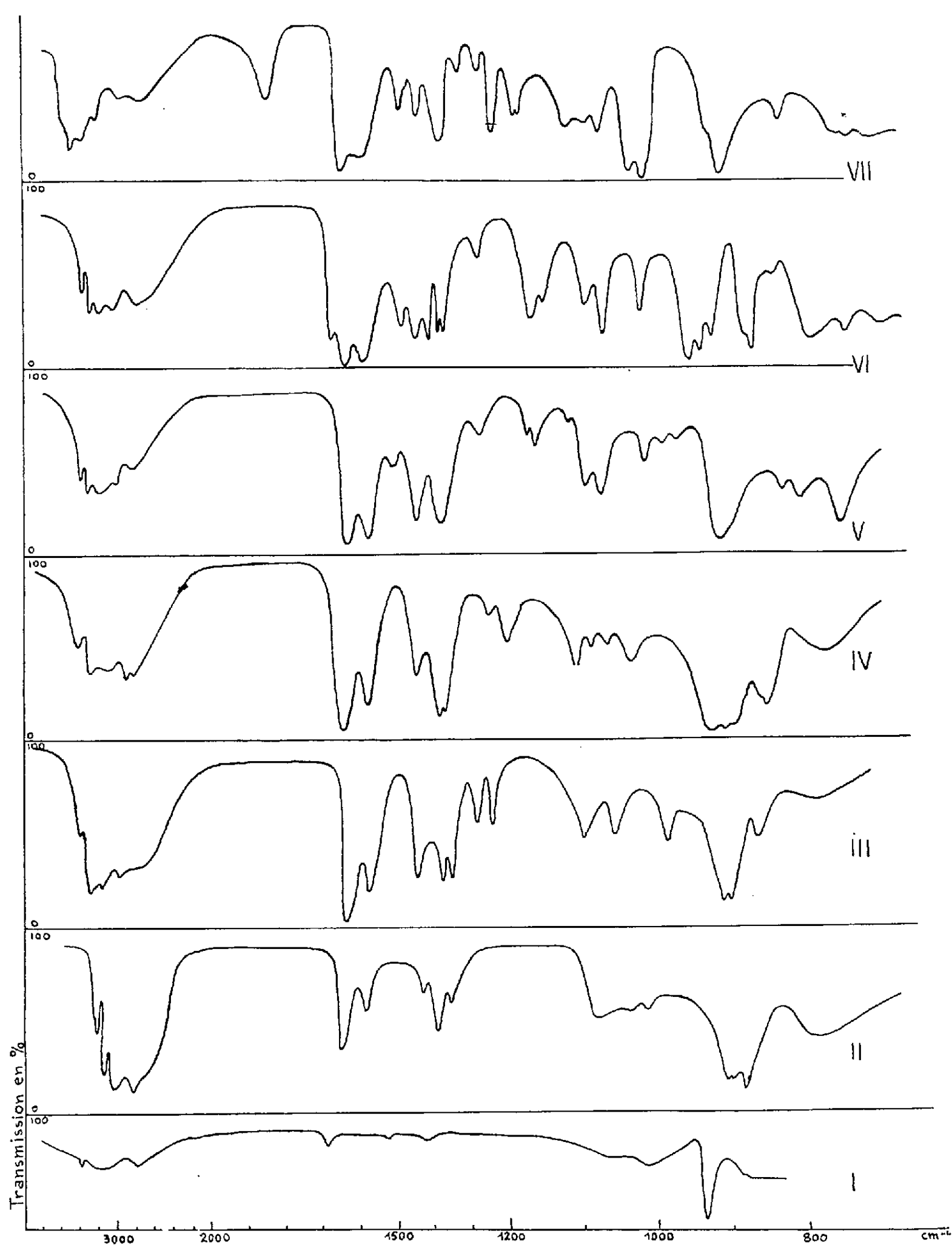
L'hydroxylamine réagit sur les nitriles pour donner des amidoximes dont la structure peut être représentée par les schémas A ou B entre lesquels les arguments purement chimiques ne permettent guère de choisir :



Nous avons essayé de lever cette incertitude par l'étude des spectres d'absorption (<sup>1</sup>), dans l'infrarouge, des amidoximes suivantes :

	R.
(I) Formamidoxime.....	H—
(II) Acétamidoxime.....	CH <sub>3</sub> —
(III) Propanamidoxime.....	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —
(IV) Butanamidoxime.....	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —
(V) Benzanidoxime.....	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —
(VI) Phénylacétamidoxime.....	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> —
(VII) Mandelamidoxime.....	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHOH—

Les courbes de transmission reproduites sur la figure ont, en commun, certaines bandes d'absorption vers 930, 1400, 1600 et 3 500  $\text{cm}^{-1}$ .



La formamidoxime et la benzamidoxime présentent respectivement à 920 et 925  $\text{cm}^{-1}$  une bande très intense qu'on peut attribuer à la vibration de valence du groupement N—O; les autres amidoximes montrent dans cette région deux ou même trois bandes, dont l'une doit aussi être

attribuée au groupement N—O comme pour les oximes et les hydroxylamines <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>.

La bande située à 1660 cm peut être due à la liaison C = N, comme dans les oximes.

Entre 1590 et 1600 cm<sup>-1</sup>, les spectres étudiés présentent tous, sauf celui de la formamidoxime, une bande intense recouvrant sans doute la bande généralement faible du noyau phényle à 1600 cm<sup>-1</sup>; cette bande pourrait être attribuée à la déformation du groupement NH<sub>2</sub> [1620-1650 cm<sup>-1</sup> dans les amides primaires <sup>(6)</sup>].

Quant à la fréquence 1400 cm<sup>-1</sup>, elle rappelle une autre bande des amides primaires dont l'attribution est controversée, mais qui peut être due à la simple liaison C—N <sup>(7)</sup>.

Dans la région de 3 000-3 500 cm<sup>-1</sup>, la dispersion du prisme de sel, médiocre, mais suffisante, permet de reconnaître :

1° Entre 3 300 et 3 500 cm<sup>-1</sup>, une paire de bandes distantes d'environ 100 cm<sup>-1</sup>, analogue au doublet des amides et amines primaires, que l'on peut attribuer aux deux modes de vibration de valence du groupement HN<sub>2</sub>. La formamidoxime ne montre dans ce domaine qu'une bande.

2° Un système de larges bandes dues, sans doute, aux groupements NH et OH associés. En effet, dans les spectres de la benzamidoxime et de l'acétamidoxime en solution diluée dans CCl<sub>4</sub>, ces bandes disparaissent; seul subsiste le doublet dû au groupement NH<sub>2</sub> et il apparaît vers 3 600 cm<sup>-1</sup> une bande due à un groupement OH libre.

Ces résultats tendent à montrer que, sauf peut être le premier terme pour lequel le problème reste posé, les amidoximes relèvent du type A.

*Préparations.* — Les amidoximes ont été préparées après la méthode classique : I <sup>(8)</sup>, II <sup>(9)</sup>, V <sup>(10)</sup>, VI <sup>(11)</sup>, VII <sup>(12)</sup>. En utilisant des solutions d'hydroxylamine 3 à 4N et en évitant de chauffer le mélange réactionnel, nous avons, en général, obtenu des rendements plus élevés que ne l'indiquent les auteurs cités. Nous avons mis au point la préparation de la propanamidoxime que Nordmann <sup>(13)</sup> n'a pu isoler et celle de la butanamidoxime qui ne paraît pas avoir été décrite.

*Propanamidoxime.* — On ajoute à une solution environ 3N d'hydroxylamine dans le méthanol à 60 % la quantité correspondante de propionitrile. On laisse reposer 3 ou 4 jours à la température du laboratoire. Après évaporation sous vide des solvants, l'amidoxime distille à 78° sous une pression de quelques dixièmes de millimètre de mercure et cristallise dans le récepteur refroidi (Rdt 78 %). Les cristaux très hygroscopiques fondent à 24°,5 et restent facilement en surfusion.  $n_D^{20}$  1,5061 pour le liquide surfondu. Analyse : calculé %, C 40,94; H 9,16; trouvé %, C 40,01; H 9,19. L'indice de réfraction du liquide surfondu ne variant pas après une cristallisation fractionnée et une nouvelle distillation, il est possible

que l'écart entre les résultats d'analyse et la composition théorique soit dû au caractère très hygroscopique du produit.

*Butanamidoxime*. — Elle a été préparée par la méthode ci-dessus :  $E_{0,5}$   $89^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1,4969. Analyse : calculé %, C 47,10; H 9,88; trouvé %, C 47,22; H 9,78.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) Ces spectres ont été obtenus sur un spectrographe Perkin Elmer 112 à prisme de chlorure de sodium.

(<sup>2</sup>) PALM et WERBIN, *Canad. J. Chem.*, 32, 1954, p. 858.

(<sup>3</sup>) CALIFANO et LÜTTKE, *Z. Phys. Chem.*, 6, 1956, p. 83; 5, 1955, p. 240.

(<sup>4</sup>) P. A. GIGUERE et D. LIU, *Canad. J. of Chem.*, 30, 1952, p. 948.

(<sup>5</sup>) A. MUNOZ, F. MATHIS et R. MATHIS-NOËL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1751.

(<sup>6</sup>) BELLAMY, *Infra-red spectra of complex mol.*, London, Methuen, 1954.

(<sup>7</sup>) RANDALL et FOWLER, *Infra-red determination of organic structure*, London, D. van Nostrand, 1949.

(<sup>8</sup>) NEF, *Liebig's Ann.*, 280, 1894, p. 320; LOSSEN, *ibid.*, 166, 1873, p. 295.

(<sup>9</sup>) NORDMANN, *Berichte*, 17, 1884, p. 2746.

(<sup>10</sup>) TIEMANN, *Berichte*, 17, 1884, p. 1685.

(<sup>11</sup>) KNUDSEN, *Berichte*, 18, 1885, p. 2482; 18, 1885, p. 1068.

(<sup>12</sup>) TIEMANN, *Berichte*, 18, 1885, p. 126.

(<sup>13</sup>) *Berichte*, 17, 1884, p. 2756.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Premiers états excités du néon 19*. Note (\*) de MM. ROLAND BARLOUTAUD, PIERRE LEHMANN, ANTOINE LEVÈQUE, GÉRALD C. PHILLIPS et JACQUES QUIDORT, présentée par M. Francis Perrin.

Les transitions  $\gamma$  entre les niveaux de 240 et 280 keV et le fondamental dans  $^{19}\text{Ne}$  ont été observées, la période de l'état de 240 keV est  $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$  s. L'ordre de ceux-ci est l'inverse de celui des niveaux de  $^{19}\text{F}$ .

Les trois premiers niveaux de  $^{19}\text{Ne}$  ont été mis en évidence par Bonner (<sup>1</sup>) qui a détecté les seuils de neutrons thermiques dans la réaction  $^{19}\text{F}(p, n)$ ; nous avons recherché les rayonnements  $\gamma$  en coïncidence avec les neutrons issus de cette réaction.

Une cible de fluorure de calcium de  $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , déposée sur plomb, était bombardée par des protons de 4,8 MeV; les neutrons étaient détectés par un scintillateur organique plastique de 5 cm d'épaisseur et les photons par un cristal d'iodure de sodium de 2,5 cm d'épaisseur; le dispositif électronique associé a été décrit par ailleurs (<sup>2</sup>); les coïncidences fortuites étaient mesurées simultanément en retardant de  $10^{-7}$  s un des signaux par rapport à l'autre; le temps de résolution utilisé était  $2 \cdot 10^{-8}$  s.

Dans ces conditions, des rayonnements  $\gamma$  de  $242 \pm 5$  et  $281 \pm 8$  keV ont été observés (*fig. 1*). Ces valeurs sont en bon accord avec la référence <sup>(1)</sup>. Le « pic » observé à 200 keV est dû à une coïncidence  $\gamma\gamma$  provenant de la

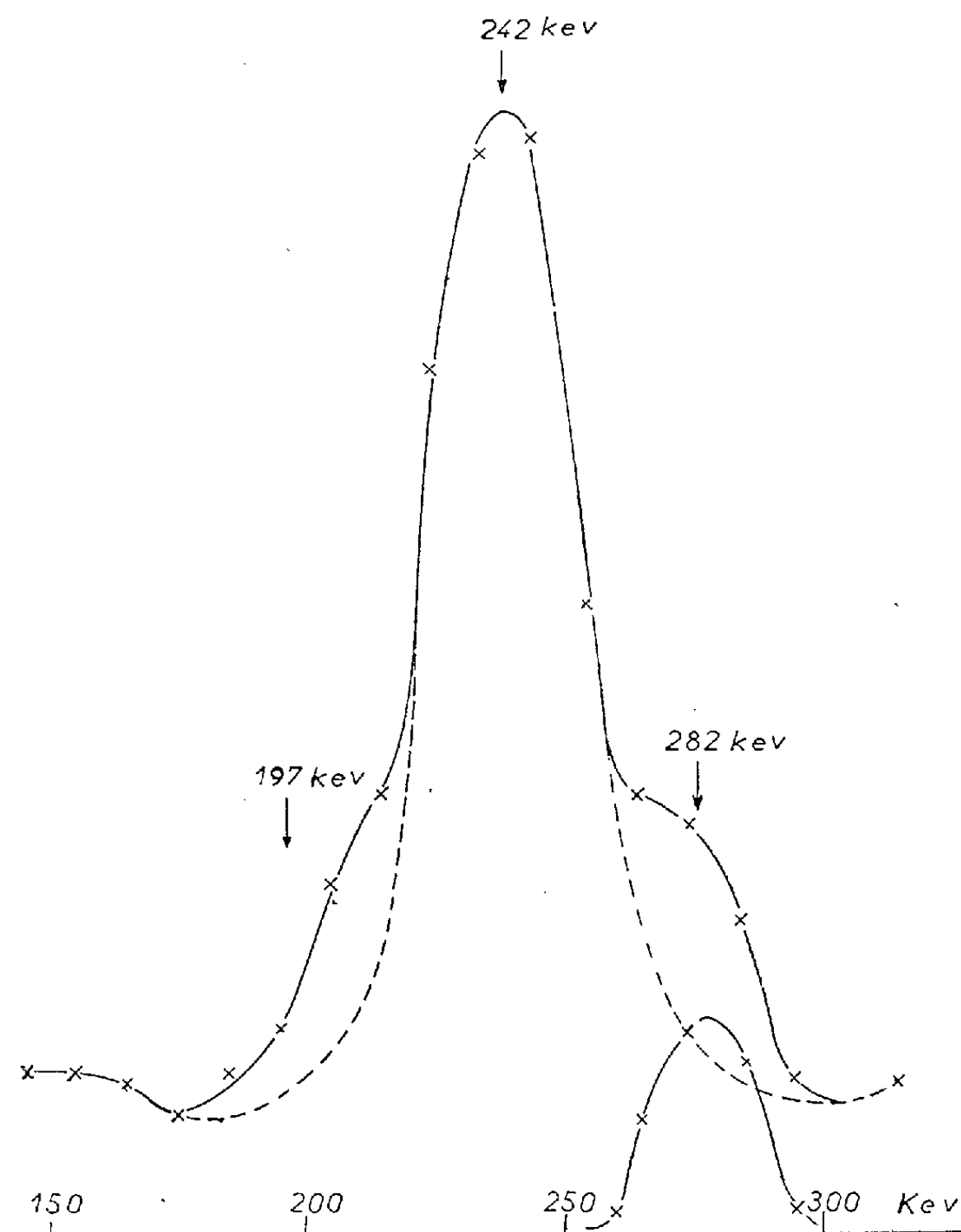


Fig. 1.

cascade entre des niveaux élevés du  $^{19}\text{F}$  formés par la réaction  $^{19}\text{F}(p, p')^{19}\text{F}^*$  et le deuxième niveau à 197 keV. La période du niveau de 242 keV obtenue par la méthode des coïncidences différées (*fig. 2*) est de  $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$  s, alors que celle du niveau de 282 keV est inférieure à  $5 \cdot 10^{-9}$  s.

Dans le noyau miroir  $^{19}\text{F}$ , le troisième état excité se trouve à 1,36 MeV au-dessus du fondamental; on peut donc affirmer que les deux niveaux à 242 et 281 keV de  $^{19}\text{Ne}$  sont bien des homologues des deux premiers états excités  $1/2^-$  et  $5/2^+$  de  $^{19}\text{F}$  (*fig. 3*). Les mesures des vies moyennes de ces états montrent que l'ordre de ces derniers se trouve inversé dans  $^{19}\text{Ne}$ . Par ailleurs, la probabilité réduite de transition du niveau  $5/2^+$  est 1,8 fois plus forte dans  $^{19}\text{Ne}$  que dans  $^{19}\text{F}$ .

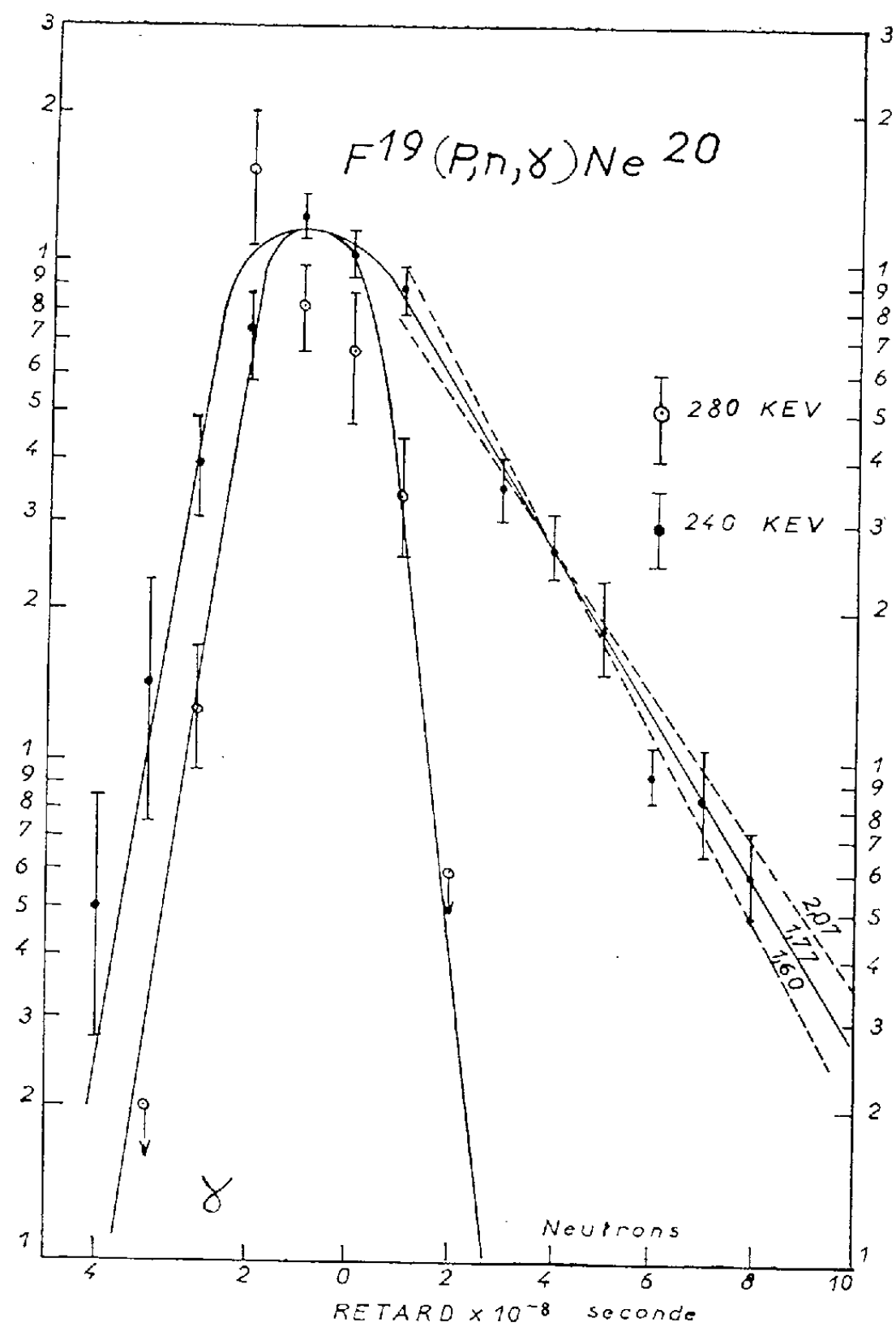


Fig. 2.

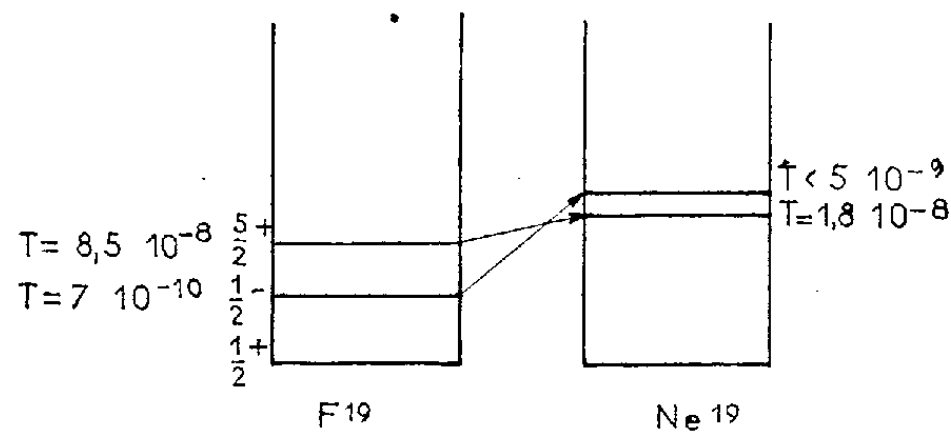


Fig. 3.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.  
(<sup>1</sup>) J. B. MARION, T. W. BONNER et C. F. COOK, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 91.  
(<sup>2</sup>) FIEHRER, LEHMANN, LEVÊQUE et PICK, *Comptes rendus*, 241, 1956, p. 1748.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la généralité d'une représentation commune de divers phénomènes physicochimiques. Tentative d'interprétation.* Note (\*) de M. JEAN LARBRE, transmise par M. Paul Pascal.

Dans une Note antérieure <sup>(1)</sup> nous avons signalé la parenté qui existait entre deux phénomènes appartenant à des domaines très distincts : floculation sous l'influence de la chaleur dans les huiles pour moteurs <sup>(2)</sup>, coagulation par élévation de température des sols métalliques dans divers liquides organiques <sup>(3)</sup>. Notre remarque semble avoir un caractère plus général que celui que nous avons alors signalé, et pouvoir englober de nombreux autres cas.

En effet, considérons une solution de concentration  $C$  d'un corps polaire dans un liquide (eau, huile) en contact avec un solide pouvant être à l'état dispersé, ou un gaz. Lorsqu'il existe un phénomène interfacial caractérisé par les points suivants :

*a.* le phénomène a lieu, pour la concentration  $C$  choisie, après chauffage du système, à une température  $T_{\phi}$  bien définie ;

*b.* en répétant l'expérience pour des solutions de concentrations différentes, on peut déterminer à chaque fois la valeur de  $T_{\phi}$  et tracer une courbe  $T_{\phi} = F(C)$ .

dans de tels cas, nous avons constaté qu'on peut, en transposant les courbes  $T_{\phi} = F(C)$  dans le système de coordonnées  $1/T$ ,  $\log C$  ( $T$ , température absolue) les transformer en une droite ou plusieurs segments de droite successifs.

Nous allons donner des exemples précis empruntés à des domaines différents :

1° *Frottement de surfaces métalliques lubrifiées.* — Frewing <sup>(4)</sup> a montré que, lors de la lubrification des surfaces d'acier par des solutions de différents corps polaires dans de l'huile blanche (huile de pétrole très raffinée), on peut définir une température de transition  $T$  au-dessous de laquelle le frottement est très doux et au-dessus de laquelle le frottement devient irrégulier. Cette température varie avec la concentration et l'auteur a montré qu'il y avait une relation linéaire entre  $1/T$  et  $\log C$ .

2° *Mouillabilité des lames minces de platine.* — Bigelow et ses collaborateurs <sup>(5)</sup> ont mis en évidence, en utilisant des solutions de corps polaires dans des hydrocarbures, une température de transition au-dessous de laquelle la lame ayant été mise au contact de la solution n'est plus mouillable par la solution, tandis qu'au-dessus de cette température, elle devient mouillable. Cette température varie avec la concentration et là encore, les auteurs ont montré que  $1/T$ ,  $\log C$  sont liés linéairement.

3° *Stabilité des films de savon.* — Epstein et ses collaborateurs <sup>(6)</sup> ont étudié les films de savon formés à partir de solutions aqueuses de laurylsulfate de sodium et d'alcool laurique. Au-dessous d'une certaine température bien



définie, le film préparé à partir d'une solution de concentration déterminée est relativement stable, tandis qu'au-dessus la durée de vie du film est très courte. Les auteurs ont pu ainsi établir un réseau de courbes liant, pour des concentrations déterminées de laurylsulfate de sodium, la température à la concentration d'alcool laurique.

En reprenant les données expérimentales de ces auteurs, et transcrivant le réseau de courbes dans le système de coordonnées  $1/T$ ,  $\log C$ , nous avons remarqué que chacune de ces courbes se transforme en deux segments de droite, ce qui non seulement apparente le phénomène à ceux des exemples ci-dessus, mais encore met en évidence un point de cassure se produisant pour la même température (à 1 ou 2 degrés près) quelle que soit la concentration en laurylsulfate de sodium.

4° *Coagulation de sols de métaux formés dans certains liquides organiques.* — Comme nous l'avions signalé dans la Note antérieure <sup>(1)</sup>, The Svedberg <sup>(3)</sup> a étudié la stabilité de sols de platine, d'argent, dans l'éther.

Ces sols sont stabilisés par des quantités faibles d'eau, et un sol donné n'est stable qu'au-dessous d'une température déterminée à laquelle il se coagule. Cette température bien définie caractérise la teneur en eau. En reprenant les données expérimentales de The Svedberg, nous avons reconnu la possibilité de les mettre sous forme de droite dans le système  $1/T$ ,  $\log C$ .

5° *Phénomène de floculation dans le cas des huiles détergentes pour moteurs Diesel.* — B. Bernelin et R. Courtel <sup>(2)</sup> ont montré que la température de début de floculation des particules charbonneuses en suspension dans une huile pour moteur, dépend de la concentration en dope détergent. Nous avons vu <sup>(4)</sup> que la courbe obtenue se décompose dans le système  $1/T$ ,  $\log C$  en un ou plusieurs segments de droite nettement définis.

INTERPRÉTATION. — Nous avons donné, pour le phénomène de floculation dans les huiles pour moteurs, une tentative d'explication. Nous pensons que cette interprétation qui est en accord avec celle de Frewing <sup>(4)</sup>, de Bigelow <sup>(5)</sup> dans leurs domaines respectifs, est valable dans de nombreux cas.

Cette explication <sup>(1)</sup> suppose :

- que les phénomènes étudiés font intervenir une adsorption aux interfaces ;
- que la loi de Langmuir sur l'adsorption leur est applicable ;
- que le phénomène interfacial ne se produit que lorsque la proportion de surface couverte à l'interface, devient inférieure à une valeur critique [ce qui revient à dire que les courbes  $T = F(C)$  sont des courbes isostères].

A partir de ces hypothèses, il est facile de montrer que l'on doit avoir une relation linéaire entre  $1/T$  et  $\log C$ .

Nous proposons donc le mécanisme ci-dessus pour expliquer de façon fondamentale les exemples présentés.

En outre, nous faisons l'hypothèse que l'existence des points de cassure, mis

en évidence par la représentation choisie, est liée à la formation de micelles, aussi bien dans le cas des solutions aqueuses que dans le cas des solutions en milieu hydrocarbure.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) J. LARBRE, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2232.

(<sup>2</sup>) B. BERNELIN et R. COURTEL, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2140.

(<sup>3</sup>) *Kolloid Z.*, **2**, 1907, p. 142-149.

(<sup>4</sup>) *Proc. Roy. Soc.*, **182**, mars 1944, p. 270-285.

(<sup>5</sup>) W. C. BIGELOW, E. GLASS et W. A. ZISMAN, *J. Col. Sc.*, **9**, n° 3, 1954, p. 281-284.

(<sup>6</sup>) M. B. EPSTEIN, A. WILSON, C. N. JAKOB, L. E. CONROY et J. ROSS, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1954, p. 860-864.

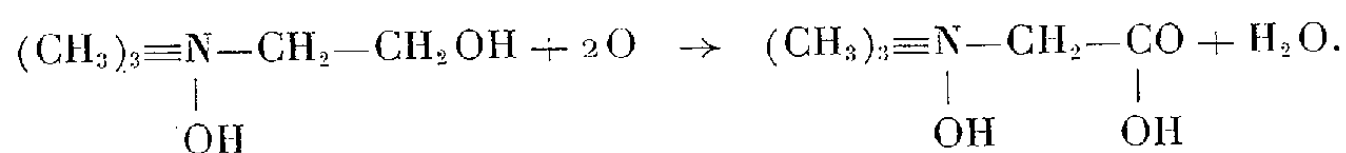
CHIMIE ANALYTIQUE. — *Oxydation de la choline par le bichromate de potassium. Nouvelle méthode de dosage de la choline.* Note (\*) de M<sup>lle</sup> COLETTE SOYE, présentée par M. Louis Hackspill.

L'oxydation de la choline en bétaine par le bichromate de potassium est étudiée en fonction de différents facteurs : température, acidité, concentration des solutions, nature des acides. On en déduit les conditions optima d'un dosage volumétrique de la choline par le bichromate, erreur de dosage inférieure à 1 %.

L'étude des uranates de choline s'est trouvée arrêtée par des difficultés de dosage de la base quaternaire en présence de grandes quantités d'uranium.

Les dosages à l'état de periodures (<sup>1</sup>) ou de reineckates ne donnent pas, dans ces conditions, une assez grande précision et demandent une vérification.

La nouvelle méthode de dosage fait intervenir la fonction alcool primaire de la choline qui, par oxydation avec le bichromate de potassium en milieu acide, forme de la bétaine :



L'excès de bichromate est dosé par le sulfate ferreux (sel de Mohr) en présence du sel de baryum de l'acide diphenylamine sulfonique qui vire au violet pour un excès d'oxydant.

Bien que la bétaine soit résistante à une oxydation totale (<sup>2</sup>), il est nécessaire d'étudier les conditions d'oxydation pour ne pas dépasser le stade de la bétaine.

Cette étude a été faite sur des solutions de chlorhydrate de choline dont le titre est déterminé par la teneur en Cl, de concentrations allant de 0,5 à 0,05 %. On a pu déterminer à moins de 1 % des quantités de choline allant de 6 à 60 mg.

Les solutions de bichromate N, N/10, N/20, ont été utilisées en présence d'acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique.

On vérifie que la quantité de substance oxydée et la vitesse d'oxydation augmentent avec la température comme le montre le tableau ci-dessous, où la choline oxydée est exprimée en pour-cent. Dans ce mélange, la choline et le bichromate sont M/160 et  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , 2,67 N.

	$t$ .....	2 h.	3 h.	4 h.	4 h 30.	5 h 30.	7 h 15.
Température	76°.....	45,8	66,8	—	—	—	—
	78°.....	47,5	70,6	80,7	84,3	88,5	98
	80°.....	—	79	84,5	95	100,6	—

L'oxydation augmente avec l'acidité de la solution. A la température ambiante, pour des solutions environ M/84 en choline et bichromate :

	$t$ .....	15 m.	30 m.	1 h 15.	2 h 15.	4 h 20.	5 h 20.	22 h.
$\text{SO}_4\text{H}_2$ {	9N.....	—	—	91,2	94,8	100,1	100,3	106,4
	12N.....	101,7	107	110,2	110	—	—	110,5

Pour une même solution de bichromate, la vitesse d'oxydation d'une solution diluée de choline est plus grande au voisinage de la transformation totale en bétaine que pour une solution plus concentrée.

Pour une même solution de choline, l'oxydation augmente avec la dilution du bichromate.

La présence de sels d'ammonium conduit à des résultats trop élevés.

Pour une même acidité, l'oxydation est plus lente en présence d'acide chlorhydrique qu'en présence d'acide sulfurique.

Pour une acidité ne dépassant pas 3,3 N, entre 80 et 100°, l'oxydation est la même en présence d'acide nitrique qu'en présence d'acide sulfurique, mais la méthode classique de dosage doit être modifiée. On opère de la manière suivante :

A D/2 ml<sup>3</sup> de sel de choline de poids moléculaire Mn, on ajoute D ml d'une solution de bichromate de potassium de titre T (fraction d'oxygène actif par litre), puis l'acide. On maintient le mélange à la température  $\theta$  pendant le temps  $t$ . Au bout de ce temps, la solution est refroidie énergiquement. Au lieu d'ajouter à ce moment l'acide phosphorique nécessaire à complexer le fer trivalent qui se forme au cours du dosage, on le remplace par le phosphate trisodique. On ajoute enfin un poids  $m$  de sel de Mohr en excès pour réduire le bichromate non utilisé par l'oxydation. Enfin, on titre l'excès de sel de Mohr par  $v$  ml de bichromate. Si  $p$  est le poids de sel de Mohr nécessaire pour réduire 1 ml de la solution de bichromate, le poids  $x$ , en milligrammes, de sel de choline oxydé est donné par

$$x \text{ mg} = \left( D + v - \frac{m}{p} \right) \frac{M_n T}{4}.$$

Dans les conditions d'acidité décrites, l'addition d'acide phosphorique déclenche l'oxydation du sel de Mohr par l'acide nitrique et l'acide nitreux formé empêche le virage de l'indicateur.

Pour identifier la bétaine au cours d'une oxydation de la choline par l'acide chromique, on suit le taux de bétaine formée parallèlement par le dosage au moyen de bichromate et par le dosage au moyen d'acide phosphotungstique (méthode de Kahane) <sup>(3)</sup>.

Les pourcentages de bétaine formée sont assez concordants. Lorsque le taux de bétaine est de 100 % par la méthode au bichromate, on trouve, à partir du phosphotungstate précipité, un rapport du phosphotungstate calciné au phosphotungstate sec égal à 0,896. Celui-ci est égal au rapport théorique indiqué par Kahane pour la bétaine pure.

*En conclusion*, les meilleurs résultats ont été obtenus avec des solutions contenant du chlorhydrate de choline 0,5-0,1 %, du bichromate N/10 d'acidité 3,3 N, enfermées dans des canettes, à la température de 100° pendant environ 3 h 30 à 4 h comme le montrent les tableaux ci-dessous :

Étuve, 90°; acide sulfurique.

<i>t</i> .....	1 h 30.	2 h 10.	3 h.	3 h 15.	3 h 30.	4 h.	4 h 30.	5 h.	7 h.
Choline oxydée .	91,2	96	98,5	99	99,7	99,9	100,5	100,8	101,1

Bain-marie, 96°; acide nitrique et solution de nitrate d'uranyle, 50 %.

<i>t</i> .....	3 h.	3 h 30.	4 h.
Choline oxydée.....	99,8	99,8	101,7

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

<sup>(1)</sup> G. DUCET et E. KAHANE, *Bull. Soc. Chim. Biol. Fr.*, 28, p. 794-805.

<sup>(2)</sup> ACHARYA, *Biochem. J.*, 30, 1936, p. 241-247 et 1026-1032.

<sup>(3)</sup> M. et M<sup>me</sup> E. KAHANE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 49, 1931, p. 557-567.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les arsénates de chrome*. Note (\*) de M. HENRI GUÉRIN et M<sup>lle</sup> JEANNINE MASSON, présentée par M. Georges Chaudron.

Nos connaissances sur les arsénates de chrome étant des plus limitées, nous avons appliqué à ces sels la méthode d'investigation par pyrolyse fractionnée proposée antérieurement <sup>(1)</sup> pour l'examen des arsénates de nickel.

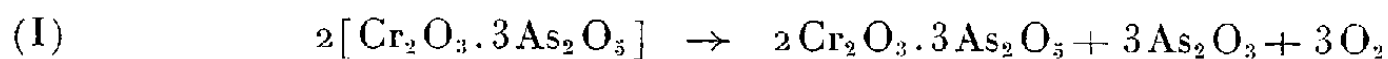
Nous avons donc cherché à préparer l'arséniate de chrome le plus acide possible par action, à 60°, de l'acide arsénique concentré sur de l'hydroxyde de chrome.

Plusieurs essais nous ont fourni un composé vert, assez mal cristallisé, que la méthode des restes nous a permis d'identifier comme un arséniate acide :  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{H}_6\text{Cr}(\text{AsO}_4)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , où  $n$  est voisin de 16.

Ce sel est imprégné d'acide arsénique; par chauffage dans le vide à 625°, on le déshydrate et élimine l'acide arsénique en excès de telle sorte qu'on obtient du *métaarséniate de chrome* :  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$ , beige rosé, mal cristallisé, non signalé jusqu'ici.

Mis en présence de vapeur d'eau, le métaarséniate se réhydrate en donnant un sel vert clair :  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{H}_6\text{Cr}(\text{AsO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  qu'on peut considérer comme un orthoarséniate monochromique, et qui, dès 500°, est transformé en métaarséniate :  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$ .

Ce dernier, chauffé dans le vide, commence à se décomposer dès 650°. A 700°, la réaction (I) :



conduit assez rapidement au *pyroarséniate de chrome* :  $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$ . Ce sel, rouge brique, dont les cristaux transparents présentent des extinctions droites, ne peut être réhydraté par la vapeur d'eau en orthoarséniate; il est insoluble dans les acides et ne peut être analysé que par fusion alcaline ou par pyrolyse.

Chauffé au-dessus de 700°, il se décompose, en effet, en oxyde de chrome et anhydride arsénieux, avec dégagement d'oxygène, sans qu'il soit possible de mettre en évidence l'orthoarséniate de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ .

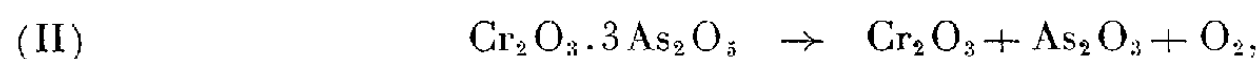
Notons que, lorsqu'on opère la pyrolyse du métaarséniate à 650°, la composition du produit obtenu semble tendre vers celle d'un biarséniate chromique :  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$ , également de couleur brique, mais dont le spectre est légèrement différent de celui du pyroarséniate et qui constituerait peut-être un produit intermédiaire dans la transformation du métaarséniate en pyroarséniate.

L'impossibilité de caractériser l'orthoarséniate de chrome :  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ , lors de la pyrolyse du pyroarséniate, pouvait s'expliquer par la décomposition de ce sel à une température voisine de celle à laquelle le pyroarséniate commence à se décomposer; nous avons voulu vérifier cette hypothèse en étudiant la pyrolyse de l'arséniate de chrome préparé par double décomposition, entre une solution d'alun de chrome potassique (1000 ml d'une solution à 49,4 g/l) et une solution d'orthoarséniate bisodique (1100 ml d'une solution à 47 g/l); on obtient ainsi un précipité violet-gris cristallisé qu'on peut considérer, d'après Baumgärtel <sup>(2)</sup>, comme un arséniate complexe :  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  instable, se transformant rapidement en un précipité vert d'orthoarséniate, mal cristallisé, facilement hydrolysable et adsorbant facilement les ions en solution. En essorant rapidement le sel violet, on prépare un précipité virant rapidement au vert dont la composition répond à celle d'un orthoarséniate  $\text{CrAsO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n$  voisin de 10 $\text{H}_2\text{O}$ ).

Par chauffage à l'air, ce sel se déshydrate progressivement en changeant

de teinte : il passe du vert clair au vert tilleul (200°, 12 % d'eau), au vert sale (300°, 6,5 % d'eau) et au brun (400°, 2 à 3 % d'eau). Maintenu une douzaine d'heures à l'air à 700°, il perd ses dernières traces d'eau en se transformant en un composé vert foncé très bien cristallisé.

Insoluble dans les acides, ce sel commence à se décomposer très lentement dans le vide dès 700°. A 800°, la pyrolyse déjà rapide conduit très vite, à l'oxyde de chrome selon la réaction (II) :



ce qui permet facilement de l'analyser et de confirmer qu'il s'agit bien de l'orthoarséniate anhydre :  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ , non décrit jusqu'ici.

Cette décomposition dès 700°, c'est-à-dire à une température inférieure à laquelle le pyroarséniate commence à se décomposer, justifie l'impossibilité de le caractériser lors de la pyrolyse de ce dernier sel.

*En résumé*, l'application de la méthode d'exploration par pyrolyse fractionnée à l'arséniate monochromique, préparé pour la première fois :  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , nous a permis de caractériser avec certitude le métaarséniate de chrome :  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$  et le pyroarséniate de chrome :  $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$ , inconnus jusqu'ici, et d'envisager la possibilité d'existence du sel  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$ .

Elle ne permet pas de mettre en évidence l'orthoarséniate de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ , car ce composé, que nous avons préparé à partir d'un seul vert obtenu par double décomposition, d'abord sous la forme d'un produit brun, mal cristallisé, puis sous celle d'un composé vert foncé, très bien cristallisé, est décomposable dans le vide dès 700°, c'est-à-dire à une température inférieure à celle à laquelle le pyroarséniate se décompose.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) H. GUÉRIN et J. MASSON, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 415.

(<sup>2</sup>) *Dissertation*, Dresde, 1955; E. BAUMGÄRTEL et A. SIMON, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **12**, 1954, 453-454.

(Laboratoire de Chimie minérale industrielle, Faculté des Sciences, Nancy.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation de composés réfractaires à base de zircon par la méthode de précipitation à l'état amorphe*. Note (\*) de MM. JOCHEN STÖCKER et ROBERT COLLONGUES, présentée par M. Georges Chaudron.

On sait que les réactions à l'état solide entre oxydes réfractaires sont souvent difficiles par suite de la faible réactivité, même à haute température, des oxydes cristallisés. Nous avons envisagé l'étude de différents

systèmes binaires à base de zircone en utilisant la méthode de coprécipitation des oxydes à l'état amorphe. Nous nous proposons, dans cette Note, de montrer les principaux avantages de ce mode de préparation : accroissement notable de la vitesse de réaction et possibilité de préparation de phases métastables à la température ordinaire.

Les oxydes hydratés sont précipités par l'ammoniaque ou la soude à partir d'une solution aqueuse des chlorures des deux composants. Pour réaliser la coprécipitation, il est indispensable d'ajouter rapidement à la solution la quantité d'ammoniaque ou de soude nécessaire, afin d'éviter la précipitation successive des deux oxydes. Le précipité obtenu est lavé, centrifugé, et séché à 110° pendant plusieurs jours. La cristallisation est effectuée par un chauffage de 2 à 5 mn à 750°. Les échantillons subissent ensuite différents traitements thermiques.

Ce mode de préparation permet d'accroître notablement la vitesse de formation des composés réfractaires. Nous avons étudié par exemple la formation du composé  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  du système zircone-rutile <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>. La réaction à l'état solide à partir d'un mélange équimoléculaire de zircone fondue et de rutile très finement pulvérisés (diamètre des particules  $< 1000 \text{ \AA}$ ) est extrêmement lente. Après 36 h de chauffage à 1300°, le diagramme de rayons X du produit obtenu présente les interférences du composé  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  mais également celles des deux oxydes  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  (*fig. 1 a*). Au contraire la réaction entre oxydes coprécipités à l'état amorphe est extrêmement rapide. Les oxydes hydratés sont précipités par l'ammoniaque à partir d'un mélange de solutions d'oxychlorure de zirconium et de chlorure  $\text{Cl}_3\text{Ti}$  <sup>(3)</sup>. L'ion  $\text{Ti}^{+++}$  s'oxyde immédiatement à l'état d'ion tétravalent  $\text{Ti}^{++++}$ . Après 1 mn de chauffage à 750°, le diagramme de Debye-Scherrer ne présente que les interférences du composé orthorhombique  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  (*fig. 1 b*). Après 10 mn de chauffage à 1250°, les raies du diagramme sont d'une grande finesse, ce qui indique l'existence d'un très bon état de cristallisation (*fig. 1 c*).

L'accroissement de la vitesse de formation des composés résulte d'une part de la grande réactivité des corps à l'état amorphe; d'autre part de la possibilité de réaliser par la coprécipitation un mélange parfaitement intime des deux oxydes.

La vitesse de réaction dépend surtout de la réactivité et de l'état de cristallisation de l'oxyde d'addition à la température de cristallisation de la zircone. C'est ainsi qu'il n'est pas possible de préparer par cette méthode le composé  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ , la réactivité de la silice à 750° étant trop faible. De même, la vitesse de réaction est relativement faible lorsque les températures de cristallisation des deux oxydes sont trop différentes : c'est le cas par exemple pour la zircone et la chaux qui réagissent lentement à 750° pour former le zirconate  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ . Au contraire, lorsque les condi-



tions de cristallisation des deux oxydes sont voisines, comme c'est le cas pour les systèmes zircon-rutile et zircon-cassitérite, les vitesses de formation des composés  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SnO}_2$  sont extrêmement élevées.

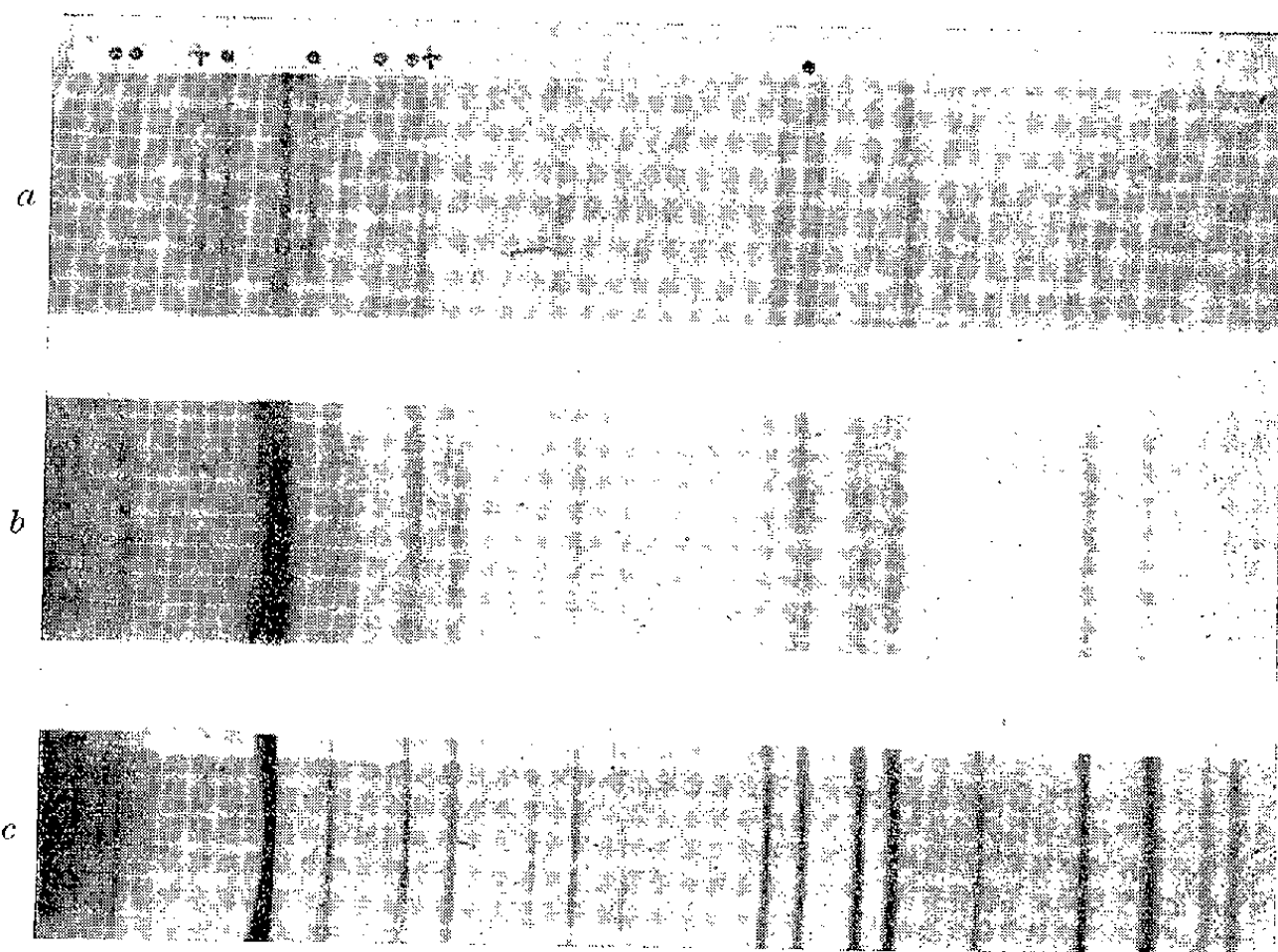


Fig. 1. — Étude par les diagrammes de Debye-Scherrer (rayonnement monochromatique  $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Co}}$ ) de la formation du composé  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ . Dans le diagramme *a* les raies de la zircon sont marquées par un point, celles du rutile par une croix.

Nos expériences montrent d'autre part qu'il est possible d'obtenir des phases métastables à la température ordinaire par chauffage du précipité des oxydes amorphes à une température légèrement supérieure à la température de cristallisation.

On peut préparer par cette méthode la forme quadratique de la zircon qui est stable au-dessus de  $1100^\circ$  et qu'il est impossible de conserver par trempe <sup>(3)</sup>. Nous avons mesuré avec précision les paramètres cristallins de cette variété  $a = b = 5,075 \pm 0,005$  KX;  $c = 5,156 \pm 0,005$  KX. Nous avons pu également mettre en évidence l'existence du composé métastable  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SnO}_2$  impossible à obtenir à partir des oxydes cristallisés <sup>(3)</sup>. Enfin, nous avons préparé de nouvelles solutions solides cubiques de la zircon. L'étude de leurs propriétés fera l'objet d'une publication ultérieure.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) P. DUWEZ, F. ODELL et F. BROWN; *J. Amer. Cer. Soc.*, 35, 1952, p. 107.

(<sup>2</sup>) R. WALLAEYS et G. CHAUDRON, *Colloque National sur la Chimie des hautes températures*, Paris, 1954.

(<sup>3</sup>) G. CLARK et D. REYNOLDS, *Ind. Eng. Chem.*, 29, 1937, p. 711.

(<sup>4</sup>) J. STÖCKER et R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 83.

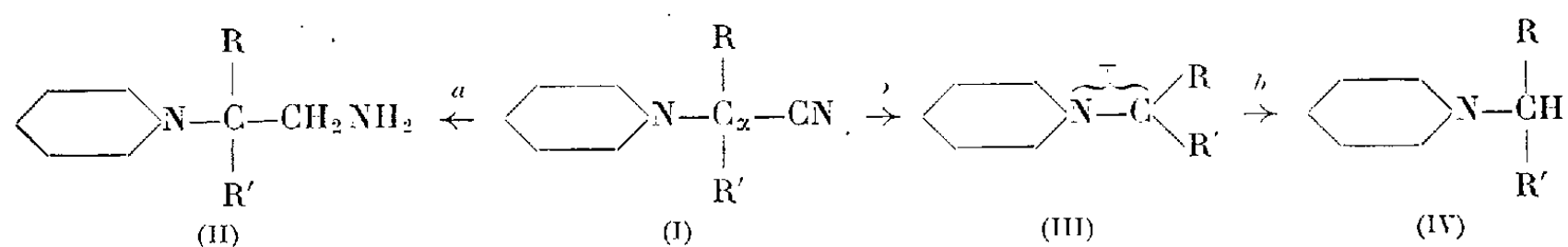
(Laboratoire de Vitry du Centre National de la Recherche Scientifique.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la coupure des  $\alpha$ -aminonitriles par l'hydrure de lithium et d'aluminium. L'orientation de la réduction au moyen de chlorure d'aluminium vers la réaction de coupure.* Note (\*) de M<sup>me</sup> GENEVIÈVE LE NY et M. ZOLTAN WELVART, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction des  $\alpha$ -aminonitriles par  $\text{LiAlH}_4$  peut être orientée vers l'hydrogénolyse en augmentant le caractère électrophile du réactif réducteur par addition de  $\text{Cl}_3\text{Al}$ .

Les  $\alpha$ -aminonitriles (I) peuvent réagir avec un excès d'hydrure de lithium et d'aluminium de deux façons : par la réduction de la fonction nitrile *a* et par l'hydrogénolyse *b*.



L'étude de l'influence de la structure des  $\alpha$ -aminonitriles sur la prédominance de l'une ou de l'autre de ces deux réactions a amené l'un de nous <sup>(1)</sup> à admettre un mécanisme pour la réaction de coupure *b* qui comporte le passage par un état de transition ressemblant à l'ion immonium (III) <sup>(2)</sup>. En effet, les facteurs structuraux qui favorisent généralement la formation d'un tel ion, favorisent également la réaction de coupure.

Dans la présente Note nous apportons des résultats nouveaux qui étayent un tel mécanisme, en montrant que la réduction de certains  $\alpha$ -aminonitriles dont la structure rend la réduction *a* prédominante lors de l'emploi de  $\text{LiAlH}_4$ , peut néanmoins être orientée vers la coupure *b* par une modification du réactif réducteur.

Il est connu que l'addition de  $\text{Cl}_3\text{Al}$  à  $\text{LiAlH}_4$  <sup>(3)</sup> augmente le caractère électrophile et diminue le caractère nucléophile du réactif réducteur; cette modification a été déjà souvent employée <sup>(4)</sup>.

Or, si la réaction de coupure *b* des  $\alpha$ -aminonitriles a lieu par un mécanisme semblable à celui que nous avons formulé, cette modification du réactif réducteur devrait faciliter la coupure de la liaison C $_{\alpha}$ —CN. En effet, dans un milieu non ionisant comme l'éther la plus ou moins grande facilité de formation de l'ion immonium à partir du même aminonitrile dépendra du caractère électrophile du réactif employé.

Nous avons effectivement montré que certains  $\alpha$ -aminonitriles, qui par action de  $\text{LiAlH}_4$  donnent la réduction *a* <sup>(1)</sup> conduisent à la coupure *b* lorsqu'on emploie un mélange de  $\text{LiAlH}_4$ - $\text{Cl}_3\text{Al}$  (voir tableau).

Le tableau montre également l'importance du caractère électrophile du réactif réducteur. Ce caractère dépend du rapport moléculaire de  $\text{Cl}_3\text{Al-LiAlH}_4$ , et on voit effectivement que la proportion de coupure augmente parallèlement.

R.	R'.	Mol $\text{Cl}_3\text{Al}$ pour 1 mol de $\text{LiAlH}_4$ .	Rendement %	
			II (réduction $\alpha$ ).	IV (coupure $b$ ).
— $(\text{CH}_2)_5$ —		0	80 <sup>(1)</sup>	— <sup>(1)</sup>
		0,33	50	35
		1,1	—	72
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	0	80 <sup>(1)</sup>	— <sup>(1)</sup>
		0,33	78	—
		1,1	34	37
$\text{C}_3\text{H}_7$	H	0	38 <sup>(2)</sup>	— <sup>(2)</sup>
		1,1	—	63
H	H	0	80 <sup>(1)</sup>	— <sup>(1)</sup>
		3	80	—

Cependant l'augmentation du caractère électrophile du réactif réducteur n'est pas toujours suffisante pour provoquer la coupure. Ainsi le  $\alpha$ -(N-pipéridino) acétonitrile (I,  $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ ) ne donne que la réduction normale  $\alpha$  même en présence d'un grand excès de  $\text{Cl}_3\text{Al}$ .

Cette différence entre le comportement des  $\alpha$ -aminonitriles possédant un  $\text{C}_\alpha$  primaire d'une part, secondaire ou tertiaire d'autre part, semble indiquer qu'il existe un parallélisme entre la vitesse de formation de l'ion immonium (III) et des ions carbonium. Il est connu, en effet, que la vitesse de formation des ions carbonium primaires est plus faible que celle des ions carbonium secondaires ou tertiaires.

*Partie expérimentale.* — Les  $\alpha$ -aminonitriles et  $\text{LiAlH}_4$  sont utilisées en proportion équimoléculaire. La réduction est effectuée en versant une solution étherée d'aminonitrile dans le mélange préalablement préparé de  $\text{LiAlH}_4\text{-Cl}_3\text{Al}$ . Ces deux réactifs sont utilisés en solution étherée titrée. La solution de  $\text{LiAlH}_4$  était exempte des oxydes insolubles pour éviter que l'oxyde de lithium consomme  $\text{Cl}_3\text{Al}$ . Étant donné que la présence d'alumine rend difficile l'isolement des produits de la réduction (en particulier lorsqu'on emploie un excès de  $\text{Cl}_3\text{Al}$ ) nous avons effectué cette séparation dans un appareil de Soxhlet. Les monoamines (IV) et les diamines (II) obtenues ont été séparées par distillation et identifiées sous forme de picrates.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

<sup>(1)</sup> Z. WELVART, *Thèse*, Paris, 1956. Voir également *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1121; **238**, 1954, p. 2536; **239**, 1954, p. 1299.

(<sup>2</sup>) Il est possible également que l'ion immonium se forme effectivement. Nos résultats ne permettent pas de choisir entre un mécanisme ionique limite et un mécanisme concerté.

(<sup>3</sup>) E. WIBERG et M. SCHMIDT, *Z. Naturforsch.*, **6 B**, 1951, p. 460.

(<sup>4</sup>) E. WIBERG et A. JAHN, *Z. Naturforsch.*, **7 B**, 1952, p. 580-581; B. R. BROWN; *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2756; R. F. NYSTROM, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 2544, E. E. ELIEL et W. DELMONTE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1956, p. 3226; J. BROONE et B. R. BROWN, *Chemistry and Industry*, 1956, p. 1307; A. J. BIRCH et M. S. LAYTOR, *Chemistry and Industry*, 1956, p. 1524; R. A. BERGER et R. F. NYSTROM, 131<sup>st</sup> *Meet. Amer. Chem. Soc.*, 1957, p. 51 O.

(<sup>5</sup>) La réduction de ce composé a été effectuée par 0,6 mol de LiAlH<sub>4</sub> par molécule d'aminonitrile, dans ces conditions à côté de la diamine on obtient également une triamine (<sup>1</sup>).

(Laboratoire du C. N. R. S., Faculté de Médecine,  
25, boulevard Saint-Jacques, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Ionisation des acides méthyl-3 benzoïques substitués en position —2 ou —6*. Note (\*) de M. DANIEL PELTIER et M<sup>lle</sup> ANNICK PICHEVIN, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans la série des acides méthyl-3 benzoïques substitués en -6, les influences des groupes CH<sub>3</sub>-3 et X-6 sur l'ionisation du groupe carboxylique sont additives. Il n'en est plus de même dans la série des acides méthyl-3 benzoïques substitués en -2, par suite des interactions stériques entre les substituants et le groupe fonctionnel.

Dans le cadre d'une étude générale sur l'interaction des substituants du noyau benzénique (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>), nous avons mesuré les constantes thermodynamiques d'ionisation, à 20° C, en solution hydroalcoolique à 1 % d'éthanol en volume, des acides méthyl-3 benzoïques substitués, en position -2 ou -6, par les groupements : NO<sub>2</sub>, Cl, Br, I, OH, OCH<sub>3</sub>, NHCOCH<sub>3</sub> et NH<sub>2</sub>. Les mesures ont été faites par titrage électrométrique, à l'aide d'un potentiomètre (Métrohm, Type E 187); les concentrations étaient de M/1000. La précision des résultats est de  $\pm 0,03$  unité pK, sauf en ce qui concerne les acides aminés; elle est alors seulement de l'ordre de 0,05 unité pK.

TABLEAU I.

		F(°C).	pK.	K.10 <sup>5</sup> .
Acide méthyl-3 benzoïque.....		112	4,31	4,90
» nitro-6 méthyl-3 benzoïque...		134	2,55	282
» chloro-6 »	...	150	3,12	75,9
» bromo-6 »	...	138	3,00	100
» iodo-6 »	...	118	2,95	112
» hydroxy-6 »	...	151	3,14	72,4
» acétamino-6 »	...	185	3,73	18,6
» amino-6 »	...	179	4,89	1,29

La comparaison des résultats donnés dans le tableau I à ceux relatifs

aux acides benzoïques orthosubstitués correspondants, et publiés récemment <sup>(3)</sup>, conduit aux conclusions suivantes.

Dans la série des acides métatoluiques substitués en -6, le  $\Delta pK$  introduit par la présence du groupe  $CH_3-3$  est constant, aux erreurs d'expériences près, et reste sensiblement égal au  $\sigma_M$  du groupe  $-CH_3$ . Il en résulte que les influences, sur l'ionisation du groupe carboxylique, des substituants X-6 et  $CH_3-3$ , sont additives.

Dans la série des acides métatoluiques substitués en -2 (tableau II), les influences des groupes  $CH_3-3$  et X-2 sur l'ionisation du groupe carboxylique ne sont plus additives.

TABLEAU II.

			F(°C).	pK.	K.10 <sup>5</sup> .
Acide	nitro-2	méthyl-3 benzoïque...	223	2,91	123
»	chloro-2	» ...	143	3,00	100
»	bromo-2	» ...	136	2,90	126
»	iodo-2	» ...	150	2,92	120
»	hydroxy-2	» ...	166	3,17	67,6
»	méthoxy-2	» ...	83	3,84	14,5
»	acétamino-2	» ...	203	4,05	8,91
»	amino-2	» ...	174	4,92	1,20

Les constantes d'ionisation observées s'interprètent bien si l'on admet <sup>(1)</sup> que les déflexions, par rapport au plan du noyau aromatique, du groupe fonctionnel et du substituant, inhibent en grande partie les conjugaisons groupe fonctionnel-noyau-substituant.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(1) D. PELTIER, *Thèse*, Rennes, octobre 1956.

(2) D. PELTIER et M. KERDAVID, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2086.

(3) D. PELTIER et M. CONTI, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2811.

(Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences, Rennes.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Structure inframicroscopique des chloroplastes de deux types de mutants chlorophylliens : Xantha et Viridis*. Note (\*) de M<sup>lle</sup> MARCELLE LEFORT, présentée par M. Roger Heim.

Nous avons pu étudier, dans une Note précédente, la structure des chloroplastes normaux, d'une part dans les cotylédons, d'autre part dans les feuilles adultes de Tomates. L'objet de la présente Note est d'étudier les chloroplastes de deux mutants : *Xantha* et *Viridis*, obtenus par irradiation de graines. Nous démontrons qu'un type défini de structure correspond à chaque type défini d'équipement pigmentaire.

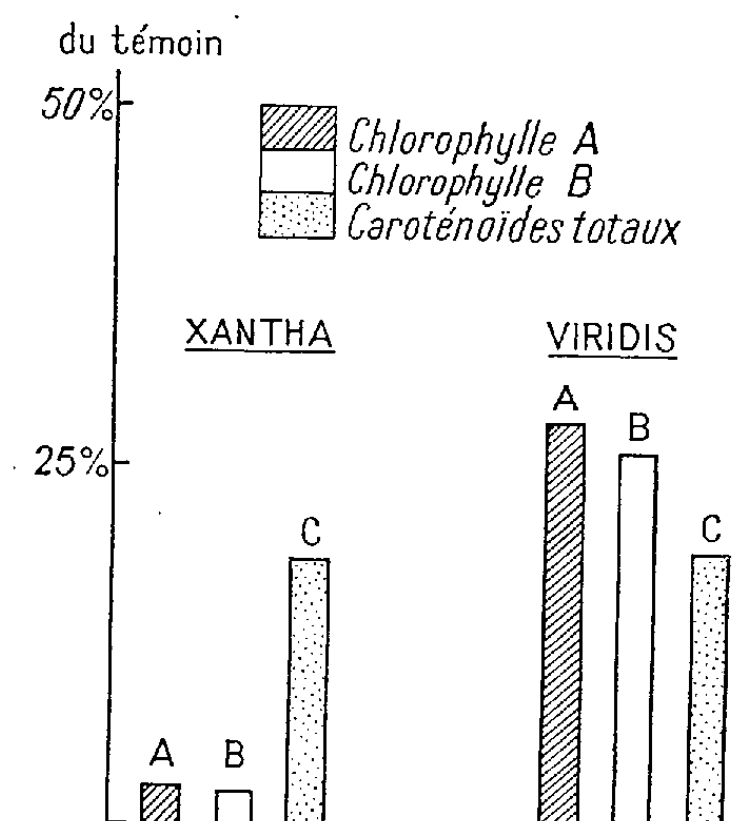
Pour comprendre les modifications de structure que nous observons, dans les chloroplastes, nous résumons dans le tableau ci-après, pour les

deux types de mutants étudiés et pour le témoin, les pourcentages des différentes teneurs en pigments, les valeurs absolues du témoin étant prises en pour-cent.

	Milligrammes par gramme de poids frais.			(A) (%)	(B) (%)	(C) (%)
	(A).	(B).	(C).			
<i>Témoin</i> : vert :						
Cotylédons .....	0,356	0,117	0,259	100	100	100
Adulte.....	0,814	0,190	0,442	100	100	100
<i>Viridis</i> : du jaune verdâtre au vert plus ou moins intense :						
Cotylédons .....	0,100	0,0315	0,050	28	26	19
<i>Xantha</i> : du jaune pâle au jaune d'or :						
Adulte.....	0,0244	0,00383	0,083	2,8	2	18,7

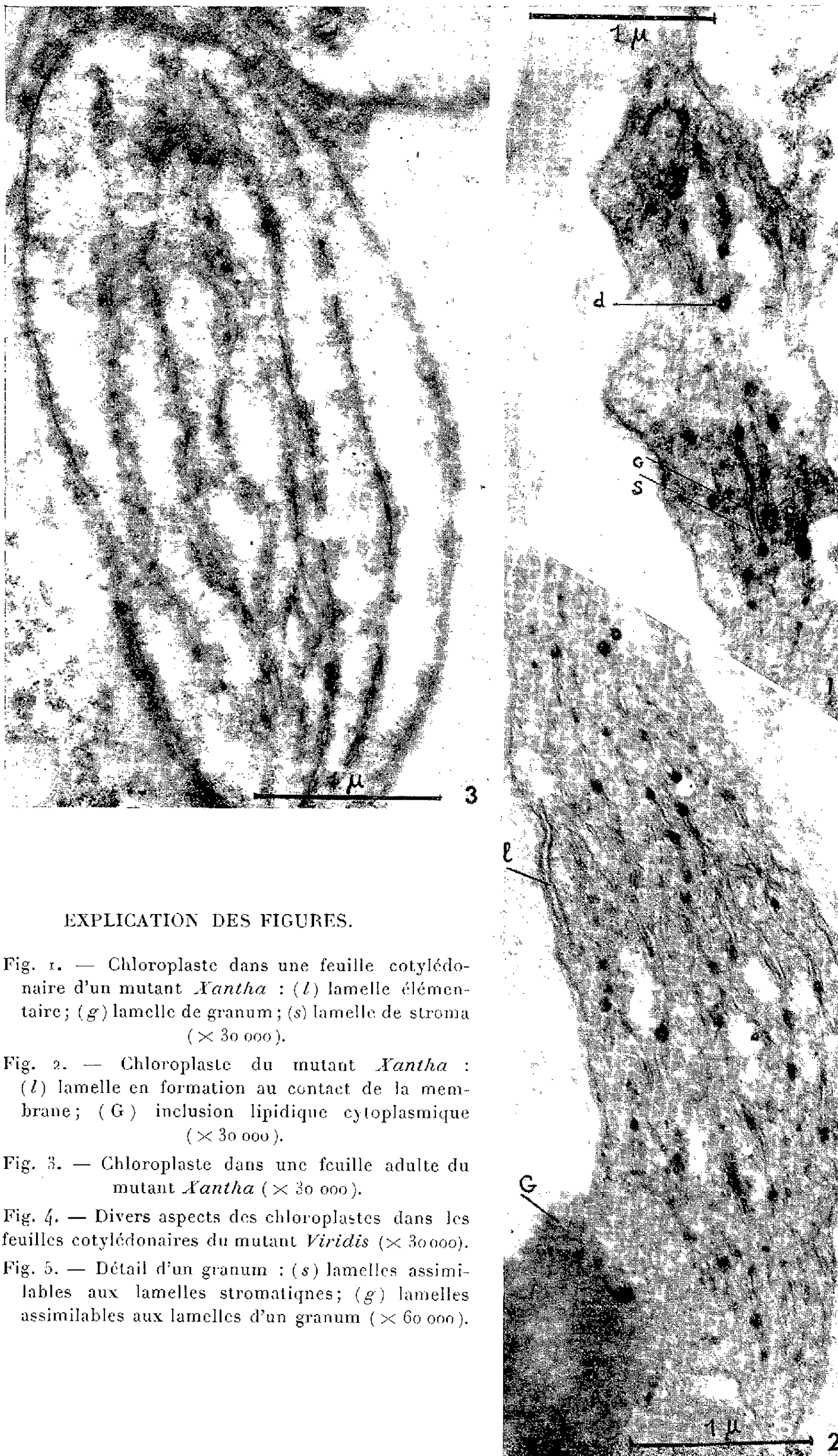
(A) chlorophylle A; (B) chlorophylle B; (C) caroténoïdes totaux.

De l'examen de ce tableau et du graphique ci-joint, on voit que le mutant du type *Xantha* dont les plantules meurent au stade cotylédonaire, est caractérisé par des teneurs très faibles en pigments chlorophylliens puisque les chlorophylles A et B ne représentent respectivement que 2,8 à 2 %



du témoin; les pigments caroténoïdes sont relativement abondants puisqu'ils atteignent 18,7 % par rapport au témoin. Nous observons, chez ce type *Xantha*, des chloroplastes moins nombreux que chez le type normal, de formes plus variables, à l'intérieur desquels un substrat granuleux identique à celui du chloroplaste normal est traversé dans le sens de la plus grande dimension par des lamelles composées (cinq en moyenne).

PLANCHE I.



EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Chloroplaste dans une feuille cotylédonaire d'un mutant *Xantha* : (*l*) lamelle élémentaire; (*g*) lamelle de granum; (*s*) lamelle de stroma ( $\times 30\ 000$ ).

Fig. 2. — Chloroplaste du mutant *Xantha* : (*l*) lamelle en formation au contact de la membrane; (*G*) inclusion lipidique cytoplasmique ( $\times 30\ 000$ ).

Fig. 3. — Chloroplaste dans une feuille adulte du mutant *Xantha* ( $\times 30\ 000$ ).

Fig. 4. — Divers aspects des chloroplastes dans les feuilles cotylédonaire du mutant *Viridis* ( $\times 30\ 000$ ).

Fig. 5. — Détail d'un granum : (*s*) lamelles assimilables aux lamelles stromatiques; (*g*) lamelles assimilables aux lamelles d'un granum ( $\times 60\ 000$ ).



PLANCHE II.



Chacune de ces lamelles est en réalité constituée de trois lamelles élémentaires bien visibles en *l* (*fig. 1*). On distingue une lamelle centrale (*g*, *fig. 1*) dense et intensément osmiophile, et deux lamelles latérales plus fines (*s*, *fig. 1*); sur leur parcours ces trois lamelles élémentaires semblent se rapprocher plus ou moins régulièrement et aux points de contact, nous observons des condensations fortement osmiophiles (*d*, *fig. 1* et 2), donnant à l'ensemble un aspect en collier de perles. De grosses condensations lipidiques (*G*, *fig. 2*) abondent dans le cytoplasme. La figure 3 représente un chloroplaste dans une feuille adulte obtenue après greffage du mutant sur une plante témoin. La greffe ne semble avoir apporté aucune modification, les différences observables entre les deux images sont vraisemblablement dues à une méthode de fixation différente.

Si nous comparons ces figures à celles d'une plante normale (<sup>2</sup>), nous avons toutes raisons pour assimiler les cinq lamelles principales aux cinq groupes que nous avons notés précédemment, et que nous retrouvons aussi dans les très jeunes plastes des cellules méristématiques. Ce nombre est remarquablement constant pour une espèce végétale considérée. C'est sans doute par duplication, qu'à partir de cette lamellation élémentaire se différencient les grana. Nous retrouvons ici les zones (*g*) assimilables par leur densité et leur épaisseur aux lamelles de grana, et les zones (*s*) assimilables aux lamelles de stroma définies antérieurement. De ces observations, nous pouvons conclure que chez le type *Xantha*, la mutation a arrêté la différenciation du plaste au stade lamelles élémentaires.

Pour le mutant *Viridis*, la teneur en pigments totaux est environ 25 % de celle du témoin; les plantules se développent lentement et la plante adulte fertile, jaune verdâtre, ne dépasse pas 30 cm. Les chloroplastes de ce mutant sont de formes variables, le stroma granuleux est fréquemment alvéolaire par formation de microvacuoles (*v*, *fig. 4*); on distingue parfois de grosses inclusions d'amidon cernées par une pseudo-membrane. Le trait le plus frappant est la désorganisation de la structure lamellaire. Nous ne retrouvons pas ici l'extrême régularité que nous avons notée pour le témoin, ni même le nombre fixe de lamelles élémentaires observables dans les chloroplastes du mutant de type *Xantha*. Il est difficile de supposer que cette désorganisation apparente soit due à une fixation défectueuse; en effet, nous trouvons dispersées dans le chloroplaste, des paquets de lamelles (*l*, *fig. 4*) parfaitement conservées, rappelant la constitution des grana (*fig. 5*). Dans toutes les images que nous avons examinées, l'aspect de ces faisceaux est le même, les liens entre eux semblent être rompus et l'ensemble donne l'impression d'une complète anarchie.

La constitution même de ces faisceaux est irrégulière, tantôt composés comme dans la figure 4 de deux lamelles latérales denses (*g*, *fig. 4*) dont les dimensions et l'aspect rappellent les lamelles d'un granum avec une



lamelle centrale fine (*s*) analogue à une lamelle stromatique. Tantôt composés d'un plus grand nombre de lamelles (*fig. 5*) de dimensions et de densités voisines entre elles. Ces différents aspects sont à rapprocher des images obtenues par Hodge <sup>(1)</sup> sur *Nitella* pour les chloroplastes en développement dans de très jeunes cellules. Quelle que soit l'hypothèse que nous admettions pour la formation des lamelles, soit la reduplication à partir de lamelles élémentaires, soit la formation de celles-ci par fusion de vésicules, soit même intervention de ces deux processus; à l'analyse des types de mutants chlorophylliens que nous avons étudiés, il ressort que la mutation a stoppé à un certain stade le développement de la lamellation du plaste. De plus, l'arrêt de développement du plaste est directement en liaison avec l'absence d'élaboration des pigments chlorophylliens et caroténoïdes. Le graphique 1 met en évidence que, pour chaque type de mutation étudiée la diminution des pigments est du même ordre de grandeur pour les chlorophylles et pour les caroténoïdes. Si nous avons affaire à des mutations biochimiques du type rencontré chez *Neurospora*, il est peu probable qu'une mutation monofactorielle ait pu bloquer à la fois et dans les mêmes proportions, la synthèse des chlorophylles et des caroténoïdes.

Il est donc plus plausible d'admettre, sans que nous puissions encore l'affirmer, que ces mutations dites chlorophylliennes sont des mutations affectant le développement structural du plaste.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

<sup>(1)</sup> A. J. HODGE, D. MC LEAN et F. V. MERCER, *J. Biophys. Biochem., Cyto.*, 8, (5), 1956.

<sup>(2)</sup> M. LEFORT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2957.

(Laboratoire de Biologie végétale de la Sorbonne.)

ALGOLOGIE. — *Sur la sexualité et le développement d'une Phéophycée : Cyliandrocarpus berkeleyi (Grev.) Crouan.* Note (\*) de M<sup>me</sup> BERNADETTE CARAM, présentée par M. Roger Heim.

Les zoïdes des sporocystes uniloculaires du *Cylindrocarpus berkeleyi* peuvent, dans la proportion de 10-15 %, copuler pour produire des zygotes. Leur développement en culture donne naissance à une plante morphologiquement semblable à celle qui a produit les zoïdes. Ce résultat autorise à rattacher cette espèce, placée jusqu'ici dans la sous-classe des Heterogeneratæ, à celle des Isogeneratæ.

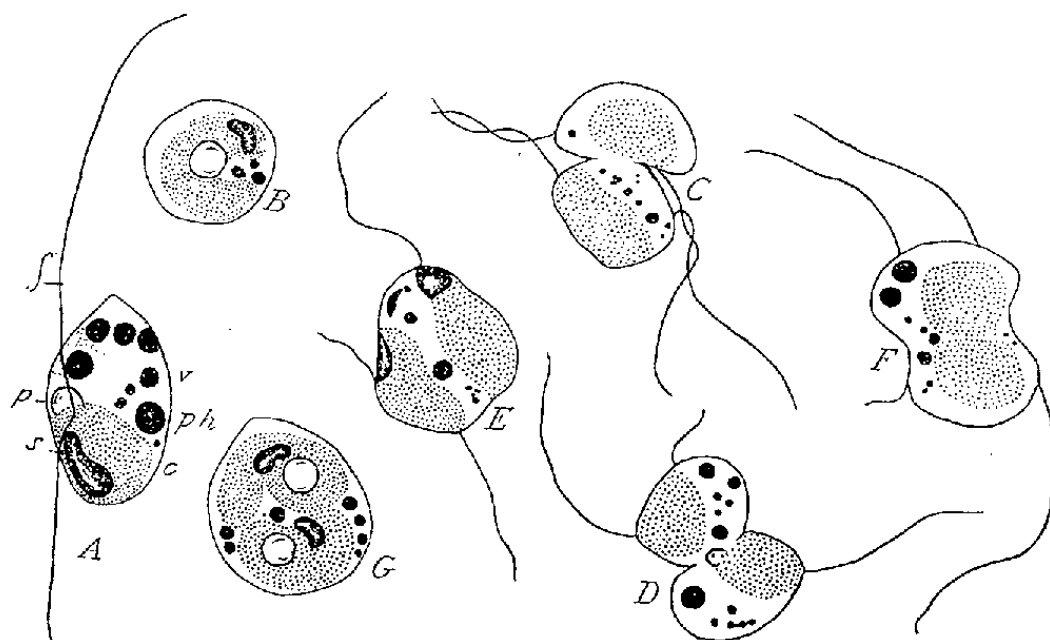
Le *Cylindrocarpus berkeleyi*, rangé par les auteurs dans les Corynophléacées (Chordariales), croît communément sur les rochers battus, à mi-marée, dans la mer du Nord, la Manche et l'Atlantique Nord. Sa présence à Naples, signalée par G. Berthold <sup>(1)</sup> et G. Funk <sup>(2)</sup> mérit-

terait d'être réexaminée. Il forme sur le *Ralfsia verrucosa* (Aresch.) J. Ag. de petits coussinets hémisphériques de couleur brun foncé dont la taille varie entre 0,5 et 3-4 cm. Sur les côtes de la Manche il apparaît au début d'avril pour disparaître à la fin de novembre.

L'examen de cette Algue a révélé qu'elle porte seulement des sporocystes uniloculaires. Cependant, quelques sporocystes pluriloculaires ont été signalés en 1899, par Hanna <sup>(3)</sup>, sur du matériel originaire d'Irlande. Ils n'ont été revus par aucun autre auteur.

L'étude en culture du *C. berkeleyi* a été entreprise à la Station Biologique de Roscoff, à l'aide de méthodes décrites antérieurement <sup>(4)</sup>.

Les zoïdes sont libérés des sporocystes mûrs en une masse compacte et gélatineuse dont ils se détachent l'un après l'autre en quelques secondes. Ils peuvent alors nager plusieurs heures avec une grande agilité et sans manifester de phototactisme. Ces zoïdes sont du type normal chez les Phéophycées et mesurent, en moyenne, 7-8  $\mu$  de long (*fig. A*). Le chromatophore pariétal apparaît en plaque plus ou moins lobée, portant un stigma et un pyrénioïde. Les physodes <sup>(5)</sup> sont nombreux : les uns, petits, sont riches en tannoïdes; les autres, plus grands, sont métachromatiques.



*Cyliodocarpus berkeleyi* : A, zoïde de sporocyste uniloculaire; B, embryospore âgée de quelques heures; C, D, E, F, stades successifs de la copulation de deux zoïdes issus de sporocystes uniloculaires; G, un zygote fixé.

(c, chromatophore; f, flagelles; p, pyrénioïde; ph, physode; s, stigma; v, vacuole)  
2 A  $\times$  2 000 env., B à G  $\times$  1 000 env.

Mis en culture, les zoïdes germent, pour la plupart, sans copulation. Cependant j'ai pu observer un comportement différent et inattendu de certains de ces zoïdes. Tandis que la plupart se croisent dans leur mouvement continu, s'effleurent puis s'éloignent, d'autres, au contraire, s'accrochent plus ou moins latéralement et s'accrochent vivement par leurs flagelles (*fig. C*). Alors se produit instantanément la conjugaison des deux cytoplasmes. La copulation ainsi amorcée se poursuit par des mouvements rapides et saccadés. En 30 s elle est à peu près consommée (*fig. D, E, F*).

Le zygote qui en résulte peut rester mobile pendant un temps assez long durant lequel il arrondit son contour et résorbe entièrement ses flagelles (*fig. G*). Certains zygotes sont encore mobiles 30 mn plus tard; sans doute ne se fixent-ils que lorsque la fusion des deux noyaux est complète. Au repos on distingue aisément les deux chromatophores et leurs stigmas qui demeurent visibles plusieurs heures. Ils mesurent alors 13-14  $\mu$ , le double des zoïdes non fusionnés (*fig. B, G*).

Les conjugaisons ont lieu indifféremment entre zoïdes d'un même individu ou de deux individus distincts, ce qui démontre l'homothallisme de l'espèce. Les zygotes représentent 10-15 % du nombre total des germinations.

De telles observations ont été renouvelées par divers auteurs étudiant les Phéophycées. Mais c'est à Knight <sup>(6)</sup> qu'on doit d'avoir démontré le caractère de gamètes de ces zoïdes. Jusque-là, surtout depuis Berthold <sup>(7)</sup>, les zoïdes des sporocystes pluriloculaires étaient généralement considérés comme les seuls éléments de la reproduction sexuée chez les Algues brunes. Les résultats de Knight furent mis en doute, notamment par Kylin <sup>(8)</sup> et Papenfuss <sup>(9)</sup>. Kylin expliquait cette coalescence des zoïdes par une séparation incomplète lors de la dernière division du contenu du sporocyste. Depuis, la même forme de sexualité a été observée chez une douzaine d'espèces de Phéophycées d'Europe ou du Japon (Ectocarpales, Punctariales, Sphacelariales, Chordariales, Desmarestiales) <sup>(10)</sup>.

Le développement ultérieur des zygotes est, apparemment, semblable à celui des zoïdes germant directement : leurs filaments s'accroissent, s'enchevêtrent pour constituer le tissu intérieur, assez lâche du *C. berkeleyi*, puis, à la périphérie du coussinet ainsi formé, apparaissent les filaments assimilateurs en bouquets. Ces Algues rappellent par leur structure celles qui croissent naturellement sur les rochers battus, sans cependant jamais présenter leur surface unie et ferme. Ce fait résulte probablement des conditions constantes et calmes des milieux de culture.

Les Algues en culture sont restées stériles en majorité, à l'exception de quatre individus qui, après six mois, ont porté des sporocystes pluriloculaires dont les zoïdes ont redonné des individus identiques également porteurs de sporocystes pluriloculaires. Une troisième génération est en voie de développement. Ils sont donc, jusqu'à un certain point, comparables à des pléthysmothalles.

Il reste à savoir comment on pourrait rattacher le cycle manifesté en culture par le *C. berkeleyi* à celui qui s'accomplit dans la nature.

L'examen microscopique du *Ralfsia verrucosa* (mars) a révélé la présence de filaments de *C. berkeleyi* enfouis profondément entre les cellules de l'hôte. Ils ont la structure cytologique caractéristique et le diamètre de l'Algue adulte. Se sont-ils développés à partir de zoïdes demeurés quiescents

durant les quatre mois d'éclipse de cette espèce ? Cela est vraisemblable bien que la preuve ne puisse en être apportée ici.

Néanmoins, ces observations apportent une nouvelle confirmation de la possibilité d'une copulation entre des zoïdes issus de sporocystes uniloculaires et, considérant le cycle isomorphique du *C. berkeleyi*, autorisent à retirer cette espèce de la sous-classe des *Heterogeneratae* (Chordariales) pour la replacer dans celle des *Isogeneratae* (Ectocarpales); en conséquence, il faudrait la déplacer de la famille des Corynophléacées dont le type d'alternance hétéromorphique est donné par le *Leathesia difformis* (L.) Aresch. Sa position systématique ne pourra être précisée que plus tard, après de nouvelles cultures, en particulier celle d'une espèce voisine : *Cylindrocarpus microscopicus* Crouan.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Mitth. zool. Stat. Neapel*, 3, 1882, p. 504.

(<sup>2</sup>) *Pubbl. Staz. zool. Napoli*, 7 (Suppl.), 1927, p. 343.

(<sup>3</sup>) *Ann. Bot.*, 13, 1899, p. 461-464.

(<sup>4</sup>) B. CARAM, *Bot. Tidsskr.*, 32, 1955, p. 19-22.

(<sup>5</sup>) M. CHADEFAUD, *Rev. algol.*, 8, 1936, p. 198-199.

(<sup>6</sup>) *Trans. roy. Soc. Edinburgh*, 46, 1929, p. 307-332.

(<sup>7</sup>) *Mitth. zool. Stat. Neapel*, 2, 1881, p. 401-413.

(<sup>8</sup>) *Lunds Univ. Arsskr.*, N. F., Avd., 2, 29 (7), 1933, p. 15.

(<sup>9</sup>) *Science*, N. S., 77, 1933, p. 390-391.

(<sup>10</sup>) F. E. FRITSCH, *Structure and reproduction of Algae*, 2, Cambridge, 1945, p. 126-140.

PHYTOCHIMIE. — *Sur le cytisoside, flavonoïde des fleurs et des feuilles de Cytisus Laburnum L.* Note (\*) de M. RENÉ-RAYMOND PARIS, présentée par M. René Souèges.

Des feuilles et des fleurs fraîches de Cytise a été isolé par un nouvel hétéroside, difficilement dédoublable par les acides, donnant les réactions colorées des flavones. Pour cette substance, est proposé le nom de *cytisoside* et la formule  $C_{22}H_{22}O_{10}$ ,  $H_2O$ .

Au cours de recherches sur les dérivés flavoniques des Légumineuses, des flavonoïdes ont pu être mis en évidence soit par chromatographie sur papier, soit à l'aide de la réaction de la cyanidine chez divers organes de Cytise (*Cytisus Laburnum*). L'extraction a tout d'abord été tentée à partir des fleurs encore non épanouies. Celles-ci, aussi fraîches que possible, sont traitées par 10 vol d'alcool éthylique (ou mieux méthylique) à chaud pendant une heure : le marc, desséché et broyé, est épuisé une deuxième fois dans les mêmes conditions. Les colatures sont concentrées à sec et sous pression réduite ; le résidu est repris par de l'eau bouillante (500 ml pour 1 kg

de plante fraîche), le filtrat encore tiède est dégraissé à l'éther puis mis dans un réfrigérateur pendant quelques jours. Il se forme un précipité gélatineux brun clair, donnant intensément la réaction de la cyanidine (avec le magnésium en milieu chlorhydrique), mais difficile à recueillir et à purifier. De meilleurs résultats ont été obtenus à partir des feuilles fraîches traitées sensiblement de la même façon, mais, au lieu de concentrer les colatures à sec, on ne distille que jusqu'à commencement de précipitation de la chlorophylle; on ajoute alors 3 à 4 vol d'eau chaude et on laisse reposer quelques heures; le filtrat est distillé sous pression réduite jusqu'à 1 vol correspondant au tiers du poids de substance fraîche. Le précipité floconneux obtenu de cette façon est desséché sous vide phosphorique, puis recristallisé dans l'acétate d'éthyle. Si la liqueur aqueuse est trop gélatineuse, il y a intérêt à l'épuiser avec de l'éther acétique; par concentration de ce solvant, préalablement déshydraté sur sulfate de sodium sec, il se dépose une poudre jaune cristalline; le rendement est de l'ordre de 1 ‰ de feuilles fraîches. Le produit brut recristallisé dans l'acétate d'éthyle, puis dans l'eau bouillante, se présente sous forme d'une poudre jaune clair, sans odeur ni saveur, ayant au microscope un aspect cristallisé (en aiguilles), le point de fusion instantané est de 280-282° (bloc Maquenne) et le pouvoir rotatoire spécifique  $[\alpha]_D - 30^\circ,7$  (pyridine). Ce corps est insoluble dans le benzène et le chloroforme, peu soluble à froid dans l'acétate d'éthyle et dans l'eau. A 110°, sous une pression de 20 mm de mercure, la perte d'eau est de 4 ‰. Le spectre ultraviolet [effectué en solution alcoolique à 1 pour 50 000 à l'aide d'un spectrophotomètre (Unicam S. P. 500)] présente deux maximums à 275 et 345 m $\mu$  et deux minimums à 250 et 325 m $\mu$ ; le spectre infrarouge (émulsion dans le Nujol examinée à l'appareil de Baird) montre des bandes d'absorption pour 2,7, 6,2, 8,5, 12 et 13,8  $\mu$ . En chromatographie ascendante, le  $R_f$  est de 0,62-0,64 avec le mélange de Partridge et de 0,37-0,39 avec l'acide acétique à 15 ‰ et de 0,80-0,82 avec l'acide acétique à 60 ‰.

Les réactions colorées sont celles des flavonoïdes : coloration jaune en milieu alcalin, disparaissant en milieu acide, vert brun avec le perchlorure de fer dilué, fluorescence jaune avec le chlorure d'aluminium. La teinte rose orangé obtenue avec le magnésium en milieu alcoolique et chlorhydrique, la faible fluorescence jaune constatée avec les réactifs citroborique et oxaloborique indiquent qu'il s'agit vraisemblablement d'une flavone et non d'un flavonol ou d'une flavanone. L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

Analyse :  $C_{22}H_{22}O_{10}$ ,  $H_2O$ , calculé ‰, C 56,70; H 5,21; trouvé ‰, C 56,03 et 55,81; H 5,59 et 5,50.

Teneur en méthoxyle : 6,29 et 6,39 ‰.

Teneur en hydroxyles acétylables (acétylation pyridinée : 18,6 et 19,8 ‰.

Cet hétéroside est difficilement hydrolysable; même après action de l'acide sulfurique à 5 % (en poids) pendant 8 h, il ne fournit que 2 à 3 % d'un sucre réducteur dextrogyre ayant en chromatographie sur papier le même  $R_f$  que le glucose.

D'après ces premiers résultats, cette substance serait un glucoside d'une dihydroxyméthoxyflavone.

A notre connaissance, aucun flavonoïde cristallisé n'a jusqu'ici été extrait du Cytise. Ce dérivé ne semble pas pouvoir être identique à un dérivé flavonique connu; nous proposons de le dénommer *cytisoside*.

Par ses propriétés physicochimiques (solutions gélatineuses, spectres ultraviolet et infrarouge, difficulté d'hydrolyse en milieu acide) le cytisoside est à rapprocher du scoparoside, qui, néanmoins, en diffère par son point de fusion, le  $R_f$  et les réactions colorées qui sont celles d'un flavonol et non d'une flavone.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(Laboratoire de Matière médicale, Faculté de Pharmacie, Paris.)

NEUROLOGIE. — *Réfractivités introduites par les potentiels positifs du soma neuronique, en activité autoentretenu*. Note (\*) de M<sup>me</sup> ANGÉLIQUE ARVANITAKI-CHALAZONITIS et M. NICOLAS CHALAZONITIS, transmise par M. Albert Policard.

L'activation orthodrome (stimulation portée sur la voie nerveuse afférente), est apte à susciter sur le soma d'*Aplysia*, à côté des potentiels post-synaptiques d'excitation (p. p. s. e. ou « potentiels cunéiformes » négatifs) initiant la pointe, des potentiels d'amplitude comparable mais de polarité inversée <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>. Ceux-ci sont provisoirement désignés, potentiels d'action positifs. Suscités aussi par des actions telle celle des vapeurs de chloroforme <sup>(3)</sup>, d'alcool éthylique, etc., ils apparaissent alors comme résultant de la sommation de populations d'ondes positives élémentaires. La dispersion de celles-ci obscurcit alors toute caractéristique pouvant servir à repérer des activités « homogènes » (de même origine).

Par contre, certains somata du ganglion viscéral, repérables à l'émergence du nerf génital, manifestent à l'état normal, des potentiels positifs à caractère homogène, se réitérant avec une période propre (*fig. 2*), imbriqués entre les pointes somatiques. La période PP de celles-ci est fonction de la rapidité avec laquelle se dissipe la phase d'hyperpolarisation *h* consécutive à toute pointe P, rapidité significative de la récupération de la phase réfractaire relative abandonnée par P <sup>(4)</sup>. Aussi, l'analyse systématique de la période des pointes, en fonction du temps d'intrusion d'un potentiel

positif, est susceptible d'informer sur les règles qui président aux actions compétitives entre potentiels positifs et processus électrogènes de la pointe.

En règle générale, tout potentiel positif exerce sur la genèse de la pointe P' qui le suit, des effets dépressifs, fonction du temps de son intrusion après

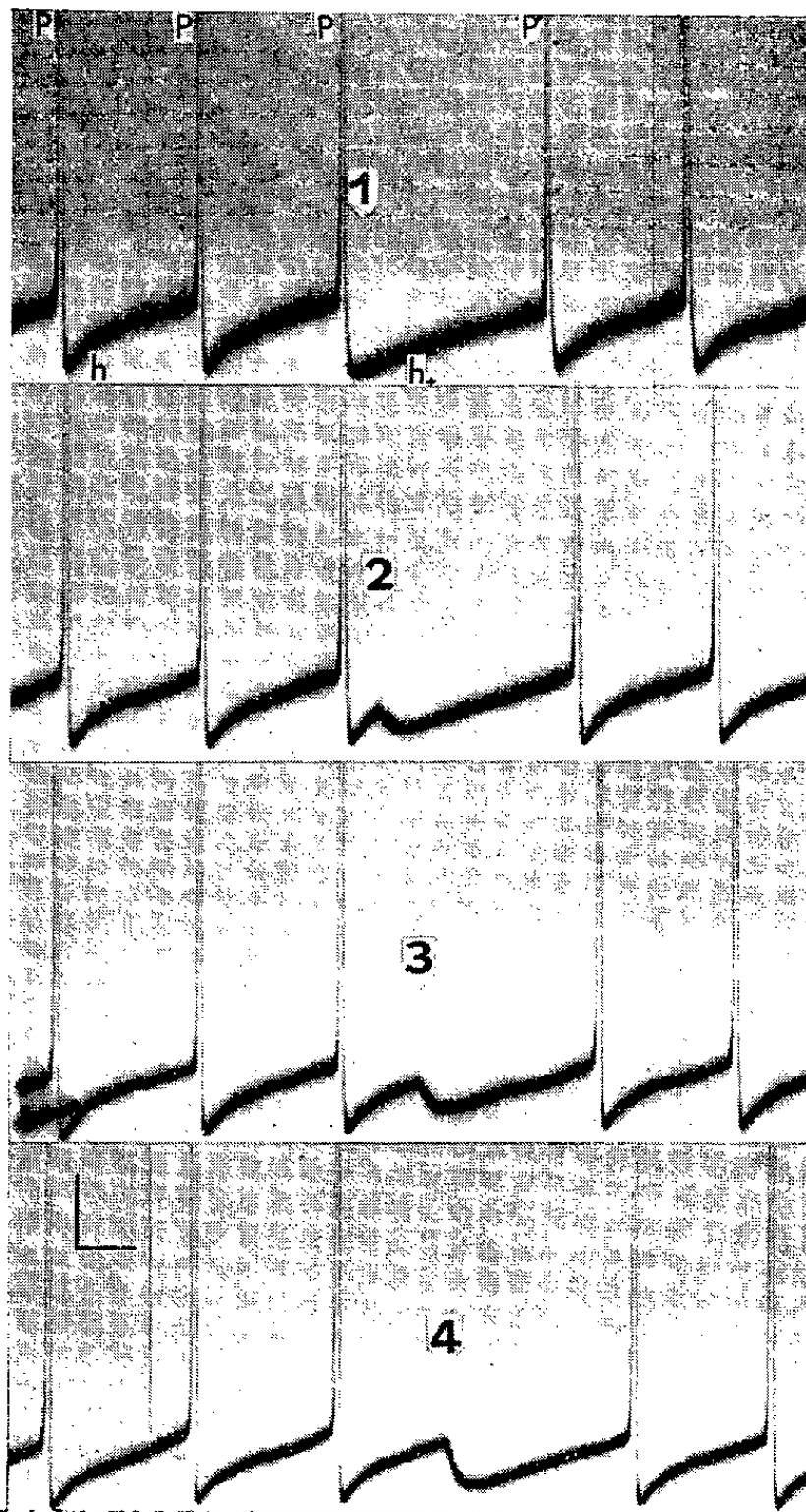


Fig. 1. — Allongement de l'intervalle d'émission de la pointe du soma autoactif, en fonction du temps d'intrusion d'un potentiel positif au cours de cet intervalle. Période  $\overline{PP}$ , d'émission imperturbée de la pointe : 0,23 s. Température : 18,5 °C.

- 1, potentiel positif synchrone à la phase d'hyperpolarisation consécutive à toute pointe P. Comparant  $h_+$  à  $h$  on constate que l'amplitude en est accrue et le décours de la redépolarisation ralenti. Il s'ensuit  $\overline{PP'} > \overline{PP}$ .
- 2, 3, 4, le potentiel positif s'introduit respectivement : 52, 120, 177 ms après une pointe P, lorsque la dissipation de la phase d'hyperpolarisation consécutive à P se trouve de plus en plus avancée.  $\overline{PP'}$  croît en fonction linéaire de ce retard, tendant vers une limite supérieure telle que  $\overline{PP'} = 2\overline{PP}$ .

Échelles : 15 mV ; 100 ms.

la pointe P qui le précédait (*fig. 1*). Superposé sur le décours de la phase d'hyperpolarisation consécutive à P, il y impose au potentiel de membrane



un déplacement positif supplémentaire. Minimum lorsque le potentiel positif est synchrone à la phase d'hyperpolarisation (*fig. 1*, cas 1), ce déplacement croît (cas 2, 3, 4) et tend vers un maximum lorsque le potentiel positif s'introduit au terme de la dissipation de  $h$  (*fig. 2, f*). Corrélativement, l'intervalle  $\overline{PP'}$  tend alors vers un maximum, de l'ordre du double de la période  $\overline{PP}$  imperturbée. Il revient à dire que le potentiel positif surajoute un état de réfractivité qui tend à égaler celui même qu'abandonne une pointe. Ce fait tend à apparenter le potentiel positif à la phase d'hyper-

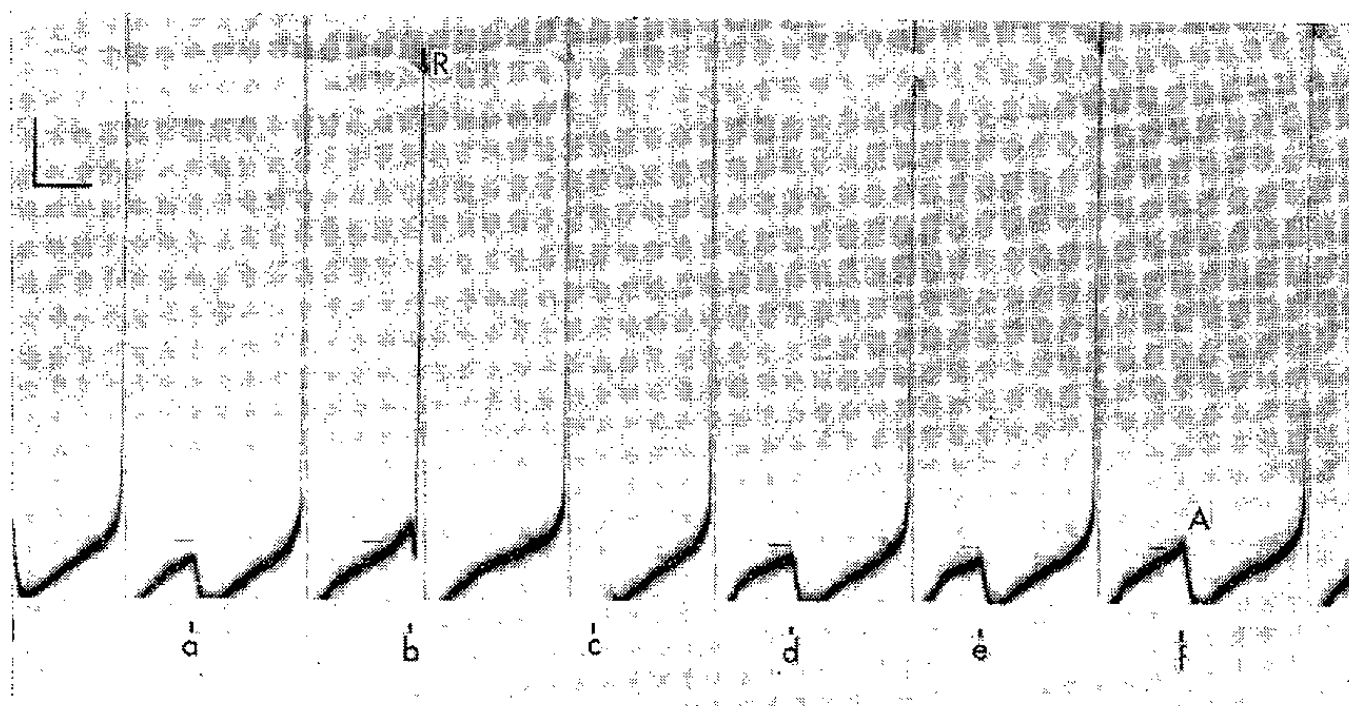


Fig. 2. — Potentiels positifs (*a, b, c, d, ...*) se reproduisant sur une période relativement constante. Période propre d'émission de la pointe, 0,202 s. Température : 20,8 °C. Tous les cas de dépression sont synoptiquement reproduits ici.

En *b*, le potentiel positif, introduit 182 ms après une pointe, soit 20 ms avant la genèse d'une pointe suivante, celle-ci n'est pas avortée mais est du type « réfractaire ». En *f*, le potentiel positif étant introduit légèrement plus tôt (150 ms) la pointe est avortée.

Échelles : 10 mV; 100 ms.

polarisation consécutive à la pointe et laisse supposer que ses mécanismes dépressifs procèdent comme ceux de la réfractivité abandonnée par une pointe. C'est ce que confirme le cas où le potentiel positif survenant quelques 20 ms avant la genèse d'une pointe (*fig. 2, b*), celle-ci parvient à se développer, mais son amplitude en est déprimée, ses phases ascendante et descendante ralenties : elle présente les signes connus d'une pointe forcée à naître tôt pendant la phase réfractaire d'une pointe immédiatement précédente.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) A. ARVANITAKI et N. CHALAZONITIS, *Arch. Sc. Physiol.*, 10, 1956, p. 95-128.

(<sup>2</sup>) L. TAUC, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 676.

(<sup>3</sup>) A. ARVANITAKI et N. CHALAZONITIS, *J. Physiol.*, 48, 1956, p. 374-376.

(<sup>4</sup>) A. ARVANITAKI et N. CHALAZONITIS, *Arch. Sc. Physiol.*, 9, 1955, p. 115-144.

BIOLOGIE. — *Modifications de caractères raciaux observées sur des canetons issus de canes et de canards Pékin préalablement soumis à des injections d'acide désoxyribonucléique de Canard Khaki.* Note de MM. **JACQUES BENOIT**, **PIERRE LEROY**, M<sup>me</sup> **COLETTE VENDRELY** et M. **ROGER VENDRELY**, présentée par M. Robert Courrier.

Des canards et des canes de race Pékin, antérieurement traités à l'acide désoxyribonucléique de Canard Khaki Campbell, ont donné en première génération des poussins dont une proportion importante différait du type originel (Pékin) par la coloration du bec et des pattes.

Dans une récente Communication <sup>(1)</sup>, nous avons signalé l'influence inductrice de l'acide désoxyribonucléique <sup>(2)</sup> du Canard Khaki Campbell sur le soma de Canards Pékin. Les changements apparus sur 8 femelles et 1 mâle intéressaient la forme générale du corps ainsi que certaines modifications du plumage et chez 5 de ces femelles l'apparition, sur le bec, d'une intense pigmentation ardoisée. Chez quelques sujets, la couleur de fond du bec n'était pas restée jaune orange comme chez le Pékin, mais était devenue rose ou blanc rosé, par disparition plus ou moins complète du pigment jaune orange : la couleur, vue par transparence, du sang qui vascularise la peau du bec lui donne alors une teinte rosée. Nous avons donc modifié, chez ces sujets, la pigmentation du bec à un double titre : en supprimant la pigmentation jaune orange du fond et en induisant une pigmentation ardoise. Nous signalions également que les animaux traités étaient normaux, aussi bien du point de vue physiologique que sexuel.

La présente Note a pour objet de faire connaître les modifications de certains caractères raciaux, observées sur des canetons résultant de l'accouplement de mâles et de femelles Pékin précédemment traités au DNA de Khaki.

Les animaux en expérience ont été maintenus dans un enclos distinct et répartis en deux lots séparés l'un de l'autre. Le premier lot (C 1) comprend 4 femelles nettement modifiées. Leur bec est couvert d'une intense pigmentation qui repose sur fond rosé pour deux d'entre elles. Un mâle différencié dans le même sens mais dont le bec a conservé la coloration jaune orange, de type Pékin, assure la fécondation des femelles.

Le second lot (C 2) comprend 4 femelles dont les caractéristiques somatiques correspondent à celles des canes du lot 1, sauf que les becs sont peu pigmentés. Deux d'entre elles ont un bec rosé ou jaune très clair. Une cinquième femelle et un mâle, extérieurement peu modifiés, complètent ce second lot. Ainsi les animaux du lot 1 (4 femelles et 1 mâle) présentent un type homogène modifié; ceux du lot 2 (5 femelles et 1 mâle), bien que

traités antérieurement dans les mêmes conditions que les animaux de C 1, forment un ensemble moins uniforme.

Du 1<sup>er</sup> mai au 6 juin, 109 œufs récoltés dans l'enclos C 1 et l'enclos C 2 ont été mis en incubation. 64 provenaient de C 1 et 45 de C 2; 49 œufs C 1 et 30 œufs C 2 étaient fertiles, soit une proportion de 76,5 % pour C 1 et 66,6 % pour C 2. Sur cet ensemble, 26 canetons ont éclos; 19 ont perforé la coquille sans en sortir; les autres sont morts au cours de l'incubation. Cette faible proportion d'éclosion n'est probablement due qu'à une insuffisance d'équipement de notre laboratoire. En effet, la dernière incubation (5 juin), conduite dans les services d'élevage de M<sup>me</sup> Flamencourt, a donné sur 42 œufs mis en couveuse, 30 œufs fertiles et 23 éclosions (le 3 juillet). Sur les 26 poussins éclos, un était chétif et mourut. 4 moururent par accident. Les 21 autres, très vigoureux, sont actuellement en pleine croissance.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les caractères phénotypiques, observés à l'éclosion, des canetons issus de C 1 et de C 2. Remarquons à ce sujet que, chez le Canard comme chez les Oiseaux en général, les caractères extérieurs du poussin à l'éclosion sont très différents de ce qu'ils seront chez l'adulte.

Le duvet des petits est, non pas de type Khaki, brun dès l'éclosion, mais de type Pékin, jaune plus ou moins clair.

Le tableau ci-après montre que les pattes des 26 canetons sont d'un jaune de type Pékin dans 10 cas, d'un jaune clair ou rosé dans 16 cas. Soit une proportion de type Pékin de 38,5 %, de type inusité de 62,5 %.

Quant au bec, on voit que le parquet C 1 a donné 12 canetons dont 7 étaient pourvus d'un bec jaune orange, de type Pékin et 5 d'un bec de teinte rosée ou nettement rose, ce qu'on ne rencontre jamais dans les lignées Pékin pures. Le parquet C 2 a donné 14 canetons dont 2 à bec franchement rose, 7 à bec rose pâle et 5 à bec jaune rose. C'est-à-dire qu'au total la proportion des canetons dont le bec est de type Pékin pur est de 27 %; les 73 % restant sont d'un type qui ne répond plus exactement au standard.

Nous observons donc chez un bon nombre de nos canetons la disparition complète (teinte rose) ou partielle (teinte rosée ou jaune rose) de la pigmentation jaune du bec, c'est-à-dire la réapparition en première génération d'un des deux caractères de pigmentation observé chez certaines mères des petits traités par le DNA de Khaki. Nous n'observons pas, chez nos canetons, le deuxième caractère (pigmentation ardoise) que nous avons vu apparaître chez ces mêmes mères sous l'influence du DNA. Peut-être apparaîtra-t-il au cours de l'évolution ultérieure des sujets, comme c'est le cas dans certains croisements de canards (Nantais × Merchtem) observés chez des aviculteurs.

N° des canetons.	Sexe.	Poids à la naissance.	Coloration du bec.	Coloration de la palmure.
<i>Parquet 1.</i>				
†500.....	♀	38	Rosé	Jaune rosé (*)
†501.....	♀	35	»	» »
†534.....	♂	45	Jaune orange	Jaune orange
160.....	♂	45	» »	» »
161.....	♀	45	» »	» »
162.....	♀	42	Rose	» »
163.....	♀	46	Jaune orange	» »
164.....	♀	40	Rose	» »
†165.....	♂	33,5	» »	» »
166.....	♀	45,5	Jaune orange	» »
167.....	♀	41	» »	» »
184.....	♂	45	» »	Jaune clair
<i>Parquet 2.</i>				
168.....	♂	45	Jaune rose	Jaune clair
169.....	♀	48,5	Rosé	Jaune rose
†170.....	♀	45		» »
171.....	♂	37	Jaune rose	» »
172.....	♂	48,5	Rose	» »
173.....	♀	41	Jaune rose	Jaune orange
174.....	♂	44	» »	Jaune clair
175.....	♂	47	Rosé	Jaune rose
176.....	♀	42,5	Jaune rose	» »
177.....	♀	42	Rosé	» »
178.....	♂	47,5	»	» »
179.....	♂	45	»	» »
180.....	♂	49	»	» »
181.....	♂	41	»	Jaune clair

(\*) Nous entendons par jaune rose une coloration non uniforme, comportant des plages jaunes sur fond rose, et par rosé une coloration rose pâle.

† Animaux morts dans les premiers jours après la naissance.

Notons en outre que, dans la descendance du croisement : Pékin mâle × Khaki femelle), nous avons observé, dans des élevages d'aviculteurs, au milieu de centaines de poussins au duvet et aux palmures marbrés, au bec noir, ou marbré de noir, de rose ou de jaune, la présence de quelques rares canetons, au duvet de type Pékin, mais au bec tout à fait rose, semblables à certains becs de nos poussins.

Des recherches sur les produits issus du croisement : Pékin × Khaki seront faites dans un laboratoire de génétique voisin du nôtre. Les

résultats de cette investigation, joints à l'étude de l'évolution et de la descendance de nos canetons F 1, sont nécessaires pour l'interprétation génétique des faits relatés dans cette Note.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2320.

(<sup>2</sup>) Nous publierons ultérieurement le mode de préparation de ce DNA.

(Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France, Paris  
et Centre de Recherches sur les Macromolécules du C. N. R. S., Strasbourg.)

GÉNÉTIQUE. — *L'inhibition de la transformation comme moyen de mesure de la « compétence » bactérienne.* Note (\*) de M. PIERRE SCHAEFFER, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude quantitative de l'inhibition de la transformation par un acide nucléique non transformant montre que, dans une culture d'*Haemophilus influenzae* au maximum de sa compétence, la presque totalité des bactéries sont capables de réagir avec l'acide nucléique, bien que la fréquence de transformation observée ne dépasse pas la valeur 0,5 %.

L'étude de la fixation d'acides désoxyribonucléiques (ADN) transformants radioactifs par des cultures d'*Haemophilus influenzae* suggère que, au maximum de compétence des cultures, chaque bactérie est compétente, c'est-à-dire capable de fixer une molécule d'ADN. En abrégé, nous désignerons cette hypothèse de S. H. Goodgal et R. M. Herriott (<sup>1</sup>) du nom d'« hypothèse 100 % ».

Certains faits observés antérieurement par R. D. Hotchkiss (<sup>2</sup>) — chez le pneumocoque, il est vrai — cadrent cependant mal avec cette hypothèse. En particulier, on conçoit mal que la synchronisation des cultures puisse augmenter la fréquence de transformation, si 100 % des bactéries dans une culture compétente étaient déjà compétentes avant synchronisation. Pour Hotchkiss donc, seule une fraction de la population est compétente à un instant donné, en l'absence de synchronisation. Nous désignerons schématiquement du nom d'« hypothèse 1 % », l'interprétation de Hotchkiss.

L'autoradiographie de bactéries individuelles, ayant absorbé de l'ADN très fortement radioactif, devrait, en principe, permettre de choisir entre les deux hypothèses. Devant les difficultés techniques de cette entreprise, nous avons recherché si une technique plus simple, l'étude quantitative de l'inhibition, n'apporterait pas la solution du problème.

On sait que la transformation bactérienne est inhibée par la présence d'ADN non transformant, et que, dans les conditions utilisées jusqu'ici, l'inhibition est clairement de type compétitif (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>). Mettons donc les

bactéries compétentes en présence de mélanges de deux ADN, l'un transformant et l'autre inhibiteur, en faisant varier dans de très larges limites les concentrations des deux ADN et essayons de prévoir, avec chacune des deux hypothèses, la concentration minimum d'inhibiteur pour laquelle une inhibition nette se manifestera. Il est commode d'exprimer la concentration de l'ADN transformant en « multiplicité », c'est-à-dire en nombre de molécules de poids moléculaire 15 millions (\*) par bactérie viable et celle de l'ADN inhibiteur en concentration *relative*, la concentration de l'ADN transformant étant prise pour unité. Considérons d'abord le cas de 1000 bactéries viables, par exemple (soit 10 bactéries compétentes dans l'hypothèse 1 %), auxquelles on ajoute une molécule d'ADN transformant (multiplicité  $10^{-3}$ ). Cette molécule, rencontrant une bactérie compétente, la transformera finalement, laissant disponibles, dans les deux hypothèses, la majorité des bactéries compétentes. Si, pour cette même multiplicité, nous ajoutons en plus l'ADN inhibiteur, en concentration croissante, ses molécules réagiront avec des bactéries compétentes disponibles qu'elles rendront réfractaires à la transformation. Mais aussi longtemps que les molécules d'inhibiteur ne seront pas en excès par rapport aux bactéries compétentes disponibles, leur réaction avec celles-ci ne réduira pas la probabilité du contact de la molécule transformante avec une bactérie compétente disponible et l'on n'observera pas d'inhibition. Ainsi, pour une multiplicité de  $10^{-3}$ , il faut prévoir une inhibition nette ( $> 20\%$ ) pour une concentration *relative* de l'inhibiteur de  $10^4$  dans l'hypothèse 100 % et de  $10^2$  seulement dans l'hypothèse 1 %. Le changement de la multiplicité aura les effets représentés au tableau théorique ci-contre.

Multiplicité de l'ADN transformant. (*).		Concentration <i>relative</i> de l'ADN inhibiteur, pour laquelle une inhibition nette est attendue (*)			
		dans l'hypothèse 100 %.		dans l'hypothèse 1 %.	
$10^{-3}$	(0,01)	$10^4$	(100)	$10^2$	(1)
$10^{-2}$	(0,10)	$10^3$	(100)	10	(1)
$10^{-1}$	(1,0)	$10^2$	(100)	1	(1)
1	(10)	10	(100)	1	(10)
10	(100)	1	(100)	1	(100)
$10^2$	(1000)	1	(1000)	1	(1000)

(\*) Entre parenthèses, les concentrations absolues correspondantes en  $\mu\text{g/ml}$ .

On voit que l'expérience, en permettant de déterminer la concentration minimum inhibitrice de l'ADN inhibiteur, doit permettre de choisir entre les deux hypothèses, à condition que la multiplicité soit inférieure ou égale à  $10^{-1}$ .

L'expérience est faite sur des cultures compétentes de la souche Rd d'*H. influenzae*; l'ADN transformant est celui d'un mutant de Rd résistant

à la streptomycine et l'ADN inhibiteur celui de la souche Rd elle-même. Les résultats expérimentaux figurent au tableau ci-contre et permettent les conclusions suivantes :

Multiplicité de l'ADN transformant.	Pourcentages d'inhibition de la transformation obtenus pour des concentrations <i>relatives</i> en ADN inhibiteur de					
	1.	10.	10 <sup>2</sup> .	10 <sup>3</sup> .	10 <sup>4</sup> .	10 <sup>5</sup> .
10 <sup>-3</sup> .....	0	0	0	0 (*)	40	82
10 <sup>-2</sup> .....	0	0	0	45	95	—
10 <sup>-1</sup> .....	0	0	35	87	—	—
1 .....	0	52	93	—	—	—
10 .....	42	80	98	—	—	—
10 <sup>2</sup> .....	31	88	—	—	—	—

(\*) 0 signifie absence d'inhibition nette, soit inhibition < 20 %.

1. L'inhibition n'est nettement décelable qu'à partir d'une concentration absolue en inhibiteur de 100  $\mu\text{g/ml}$ , et ceci quelle que soit la multiplicité de l'ADN transformant. Ce résultat n'est pas en contradiction avec la nature compétitive de l'inhibition. (En fait, travaillant avec des multiplicités comprises entre 100 et 2 000, nous avons obtenu des graphiques de Linewæver-Burk typiques d'une inhibition compétitive.) Il signifie seulement que l'on ne peut mettre en évidence la nature de l'inhibition qu'en se plaçant dans une zone de concentration telle que toutes les bactéries compétentes sont largement saturées en chacun des ADN.

2. La comparaison des deux tableaux, théorique et expérimental, montre l'excellent accord existant entre les prévisions de l'hypothèse 100 % et les résultats expérimentaux. Sans préjuger de ce que peut être la situation chez le pneumocoque, nous concluons que, chez l'hémophile, malgré une fréquence maximum de transformation voisine de 0,5 %, c'est bien la grande majorité des bactéries qui, dans une culture au maximum de sa compétence, sont capables de réagir avec l'acide désoxyribonucléique.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *The chemical basis of heredity*, The Johns Hopkins Press, 1957, p. 336-340.

(<sup>2</sup>) *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 40, 1954, p. 49-55.

(<sup>3</sup>) H. E. ALEXANDER, G. LEIDY et E. HAHN, *J. Exper. Med.*, 99, 1954, p. 505-553.

(<sup>4</sup>) Valeur récemment obtenue par Goodgal et Herriott (communication verbale), d'après laquelle 1  $\mu\text{g}$  d'ADN représente  $4 \cdot 10^{10}$  mol. Comme les cultures de la souche réceptrice utilisée atteignent la compétence maximum pour  $4 \cdot 10^8$  bactéries par millilitre environ, 1  $\mu\text{g}$  d'ADN par millilitre de culture correspond à une multiplicité 100.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.



## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1957.

(suite).

Extraits de *Physica*, 1<sup>e</sup> Jahrgang, blz, 327-332, 1921 : *Over den vorur van vrye Triodetrillingen*, door BALTHASAR VAN DER POL; — 3<sup>e</sup> Jahrgang, blz 253-275, 1923 : *Over electronenbewegingen in trioden*, door BALTHASAR VAN DER POL; — 5<sup>e</sup> Jahrgang, blz 1-8, 1925 : *Over electronen in een triode die tweemaal tot de Ruimtelading on den Glæidraad bijdrogen, trillingen met een golflengte van eenige tientallen centimeters, en tetroden*, door BALTHASAR VAN DER POL; — blz, 157-162, 1925 : *Stabiliseering door kleine trillingen*, door BALTHASAR VAN DER POL; blz, 321-324, 1925 : *Doctor H. A. Lorentz*, door BALTHASAR VAN DER POL; — 6<sup>e</sup> Jahrgang, blz 56-62, 1926 : *De invloed van de Dempingen op de frequenties van twee gekoppelde Ketens*, door BALTHASAR VAN DER POL; — 7<sup>e</sup> Jahrgang, blz 116-119, 1927 : *Eenige prœven met trioden en relascattietrillingen*, door BALTHASAR VAN DER POL, J. VAN DER MARK; vol. I, n<sup>o</sup> 1, 1933 : *Tchebycheff polynomials and their relation to circular functions, besselfunctions and Lissajous Figures*, door BALTHASAR VAN DER POL, V. J. WEYERS; 8 fasc. 24 cm.

*Das elektrostatische Feld einer Triode*, von G. J. ELIAS, BALTHASAR VAN DER POL, B. D. H. TELLEGEN, in *Annalen der Physik*, vierte Folge, Band 78, 1925. Leipzig, verlag von Johann Ambrosius Barth; 1 fasc. 22,5 cm.

*Het onderling Verband tusschen eenige moderne Vorderingen in de Draadloze Telegrafie en Telefonie*, door BALTHASAR VAN DER POL, in *Polytechnisch Weekblad*, n<sup>o</sup> 47, 1925; 1 feuillet 32 cm.

*Sonderdruck aus Jahrbuch der drahtlosen Telegraphie und Telephonie, Zeitschrift für Hochfrequenz technik*, Band 25, Heft 5 : *Ueber Elektronenbahnen in Triodin*, von BALTHASAR VAN DER POL, aus dem Holländischen übersetzt von HILDE BARKHAUSEN, 1925; — Band 28, Heft 1 : *Der Eienfluss der Dämpfungen auf die Frequenzen Zweier gekoppelten Kreise*, von BALTHASAR VAN DER POL, 1926; — Band 29, Heft 4 : *Ueber Relaxationsschwingungen II*, von BATHASAR VAN DER POL, 1927; — Band 29, Heft 5 : *Gittergleichrichtung*, von Y. B. F. J. GRÈNEVELD, BALTHASAR VAN DER POL, K. POSTHUMUS, 1927; 4 fasc. 30,5 cm.

*Electrical and Mechanical oscillations the period of Which is proportional to a time constant (Relaxation-Oscillation)*, by BALTHASAR VAN DER POL, 1926, in 3. *Internationella Kongressen for teknisk Mekanik*; 1 fasc. 23,5 cm.

Extraits de *Philosophical Magazine*, vol. II, 1926 : *On Relaxation-oscillations*, by BALTHASAR VAN DER POL; — vol. V, 1928 : *On the stability of the solutions of Mathieu's equation*, by BALTHASAR VAN DER POL, M. J. O. STRUTT; — vol. VI, *Supplement*

nov. 1928 : *The Heartbeat considered as a relaxation oscillation, and an electrical model of the Heart*, by BALTHASAR VAN DER POL, J. VAN DER MARK; — vol. VIII, Suppl.  
 déc. 1929 : *On the operational solution of linear differential equations and an investigation of the properties of these solutions*, by BALTHASAR VAN DER POL. Vol. XI, 1931 :  
*On simultaneous operational calculus*, by BALTHASAR VAN DER POL, K. F. NIESSEN;  
 5 fasc. 22 cm.

Extraits de : *Tijdschrift van het Nederlandsch Radiogenootschap*. Deel. III, 1926, p. 25-40 : *Over Relaxatie. Trillingen (I)*, p. 94-105 : *Over Relaxatietrillingen (II)*; — Deel IV, 1930 : *Het technisch aspect van den omroep in Nederland*, door BALTHASAR VAN DER POL; 3 fasc. 24 cm.

Extraits de l'*Onde électrique*, 1927 : *Quelques expériences avec des triodes et les oscillations de relaxation*, par BALTHASAR VAN DER POL et J. VAN DER MARK; — 1928 : *Le battement du cœur comme oscillation de relaxation et un modèle électrique du cœur*, par BALTHASAR VAN DER POL et J. VAN DER MARK; — 1930 : *Oscillations sinusoïdales et de relaxation*, par BALTHASAR VAN DER POL; Eindhoven, 3 fasc. 24 cm.

*De Harstlag als relaxatietrilling en een electrisch model van het hart*, door BALTHASAR VAN DER POL. Vervadering op Vrijdag 20 april 1928 in de Collegezaal van het laboratorium Physica der Universiteit; 1 fasc. 24 cm.

Reprinted from *Proceedings of the Institute of Radio Engineers*, vol. 17, n° 2, 1929 : *The effect of regeneration on the received signal strength*. Vol. 18, n° 2, 1930 : *A new transformation in alternating current theory with an application to the theory of audition*; — Vol. 18, n° 7, 1930 : *Frequency modulation*, by BALTHASAR VAN DER POL; 3 fasc. 23 cm.

*Ueber die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen über eine ebene Erde*, von BALTHASAR VAN DER POL, K. F. NIESSEN, in *Annalen der Physik*, 5 Folge, Bd 6, Heft 3, 1930. Leipzig, Verlag von Johanns A. Barth; 1 fasc. 22,5 cm.

*Een operatorische afleiding van eenige nieuwe relaties tusschen normale functies*, door BALTHASAR VAN DER POL, in XXIII<sup>e</sup> *Nederlandsch Natuur — en Geneeskundig*, 7-9 april 1931, te Delft; 1 fasc. 24,5 cm.

Laboratoire N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven 1931, Separaat 624 : *Ueber die Raumwellen von einem vertikalen dipolender auf ebener Erde*, von BALTHASAR VAN DER POL, K. F. NIESSEN; — April 1932, n° 686 : *Symbolic calculus*, by BALTHASAR VAN DER POL, K. F. NIESSEN; — August 1932, n° 714 : *Les phénomènes électroniques dans les lampes de Radioélectricité*, par BALTHASAR VAN DER POL; — n° 865 : *Het opwekken van sinusoïdale trillingen met een trillingstijd, Bepaald door een relaxatietijd*, door J. VAN DER MARK, BALTHASAR VAN DER POL; — n° 869 : *The Production of sinusoidal oscillations with a time period determined by a relaxation time*, by J. VAN DER MARK, BALTHASAR VAN DER POL; — n° 871 : *Finestructure of triode characteristics*, by BALTHASAR VAN DER POL, U. J. WEIJERS; — n° 880 : *A theorem on electrical networks with an application to filters*, by BALTHASAR VAN DER POL; — n° 912 : *The nonlinear theory of electric oscillations*, by BALTHASAR VAN DER POL; — n° 963 : *Summary of some theoretical contributions by Dr Balth. Van der Pol and Dr K. F. Niessen to the problem of propagation of Radiowaves over the earth*, by BALTHASAR VAN DER POL; — n° 964 : *Interaction of Radio Waves*, by BALTHASAR VAN DER POL, J. VAN DER MARK; — n° 965 : *The symbolic calculus (With some applications to radiotelegraphy)*, by BAL-

BALTHASAR VAN DER POL; — n° 1028 : *Theory of the reflection of the light from a point source by a finitely conducting flat mirror with an application to radiotelegraphy*, by BALTHASAR VAN DER POL; — n° 1036 : *Intrraction of Radio Waves II*, by BALTHASAR VAN DER POL; — n° 1077 : *On oscillations*, by BALTHASAR VAN DER POL; — n° 1101-1102 : *On potential and wave functions in  $n$  dimensions. A generalization of Maxwell's definition of solid harmonics to waves in  $n$  dimensions*, by BALTHASAR VAN DER POL; — n° 1213 : *A new theorem on electrical networks*, by BALTHASAR VAN DER POL; — n° 1264 : *The diffraction of electromagnetic waves from an electrical point source round a finitely conducting sphere, with applications to radiotelegraphy and the theory of the Rainbow*, by BALTHASAR VAN DER POL, H. BREMMER; — n° 1338 : *The propagation of radio waves over a finitely conducting spherical earth*, by BALTHASAR VAN DER POL, H. BREMMER; — n° 1384 : *Application of the operational or symbolie calculus to the theory of prime numbers*, by BALTHASAR VAN DER POL; — n° 1761 : *On electro-mechanical investigation of the Riemann zeta function in the critical strip*, by BALTHASAR VAN DER POL; 20 fasc. 22 cm.

Id. n° 1244 : *Discontinuous phenomena in radio communication*, by BALTHASAR VAN DER POL; — n° 1318 : *Ergebnisse einer theorie über die Fortpflanzung elektromagnetischen wellen über eine Kugel endlicher leitfähigkeit*, von BALTHASAR VAN DER POL, H. BREMMER; 2 fasc. 29,5 cm.

Id. n° 1414 : *Further note on the propagation of radio waves over a finitely conducting spherical earth*, by BALTHASAR VAN DER POL, H. BREMMER; 1 fasc. 28 cm.

Id. n° 1691 : *The fundamental principles of frequency modulation*, by BALTHASAR VAN DER POL, 1946; 1 fasc. 27,5 cm.

*Bead-Corona on radio antenna*, by BALTHASAR VAN DER POL, in *Nature*, vol. 130, 1932; 1 feuille 22 cm.

Conférence radiotélégraphique internationale. Document n° 383 R. *Rapport du comité Van der Pol sur la propagation des ondes de 150 à 2 000 kc/s et de 50 à 2 000 kilomètres*. Madrid, 1932; 1 fasc. 29 cm.

(A suivre.)



# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 29 JUILLET 1957.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **GABRIEL BERTRAND** signale à l'Académie la présence de M. **ARNE TISELIUS**, Correspondant pour les Sections des Académiciens libres et des applications de la science à l'industrie, Professeur de biochimie à l'Université d'Uppsala. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

M. **ROGER HEIM** fait hommage d'un Ouvrage en deux volumes, de lui-même, intitulé : *Les Champignons d'Europe*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Union labile de l'oxygène au carbone. Monooxyde résultant de la photooxydation de la lophine. Isomérisation; son mécanisme. Constitutions des deux isomères.* Note (\*) de MM. **CHARLES DUFRAISSE** et **JACQUES MARTEL**.

Le monooxyde se forme par photooxydation en alcool et aussi par réduction du photooxyde préformé. C'est le triphényl-2.4.5 hydroxy-5 isoimidazole. Il s'isomérisé très facilement, par voie thermique, en triphényl-2.4.4 imidazolinone-5. On propose un mécanisme basé sur un transfert électronique circulaire.

La photooxydation de la lophine V, effectuée en milieu sulfocarbonique, a fourni un couple d'isomères en  $C_{21}H_{16}O_2N_2$ , savoir : l'endoperoxyde, I, du type normalement attendu, et la N.N'-dibenzoylbenzamidine, VI <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>.

En milieu éthanolique, l'irradiation du même triphényl-2.4.5 imidazole offre des résultats fort différents. En effet, par traitement des liqueurs réactionnelles à température inférieure à 80°, on isole, à côté de la N:N'-dibenzoylbenzamidine, VI, un dérivé dont la composition est celle d'un monooxyde,  $C_{21}H_{16}ON_2$ , un seul atome d'oxygène étant fixé par la molécule hétérocyclique. Ce composé instable, dit à bas point de fusion ( $F_{inst}$  185-187°), se transforme aisément et irréversiblement, dès 80°, donc

*a fortiori* à sa température de fusion, en un isomère très stable, dit à point de fusion élevé ( $F_{\text{inst}}$  241-243°), de telle sorte qu'il donne les apparences du dimorphisme, avec deux points de fusion instantanée; mais le changement chimique intervenu dans le chauffage ne peut faire longtemps illusion.

De ces deux monooxydes, la constitution du premier nommé a d'abord été établie, fournissant ainsi les bases de celle du second.

*a. Isomère à bas point de fusion.* — Outre le précédent, on peut utiliser à la préparation de ce corps un procédé consistant à réduire le photooxyde, soit par l'iodure de potassium acétique, soit par hydrogénation catalytique, en arrêtant après absorption d'une molécule d'hydrogène.

Il est, d'ailleurs, hautement probable que le produit formé par photo-oxydation provient d'une réduction du photooxyde, par l'éthanol, sous l'influence de la lumière.

Les propriétés suivantes ont servi à établir la formule du corps.

Son hydrolyse, réalisée par l'acide acétique, nécessairement en dessous de la température d'isomérisation, fournit du benzile, prouvant par conséquent que la liaison entre les carbones 4 et 5 du cycle imidazolique est maintenue.

Par action de la poudre de zinc dans l'acide acétique, toujours à faible température, il redonne la lophine, ce qui implique de fortes chances pour que le noyau imidazolique y soit intact.

Le spectre infrarouge présente une bande vers  $3\,550\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à une fonction hydroxylée et, au contraire, est dépourvu de la bande vers  $3\,400\text{ cm}^{-1}$ , due au groupe N—H hétérocyclique conjugué.

Deux structures hypothétiques III et IV, tenant compte de ces faits peuvent alors être avancées. On parvient à elles régulièrement à partir du photooxyde, I, dont l'hydrogénation normale se produit avec coupure entre les deux atomes du pont oxygéné (<sup>3</sup>), le diol II résultant conduisant à III ou IV, suivant le sens où a lieu la déshydratation.

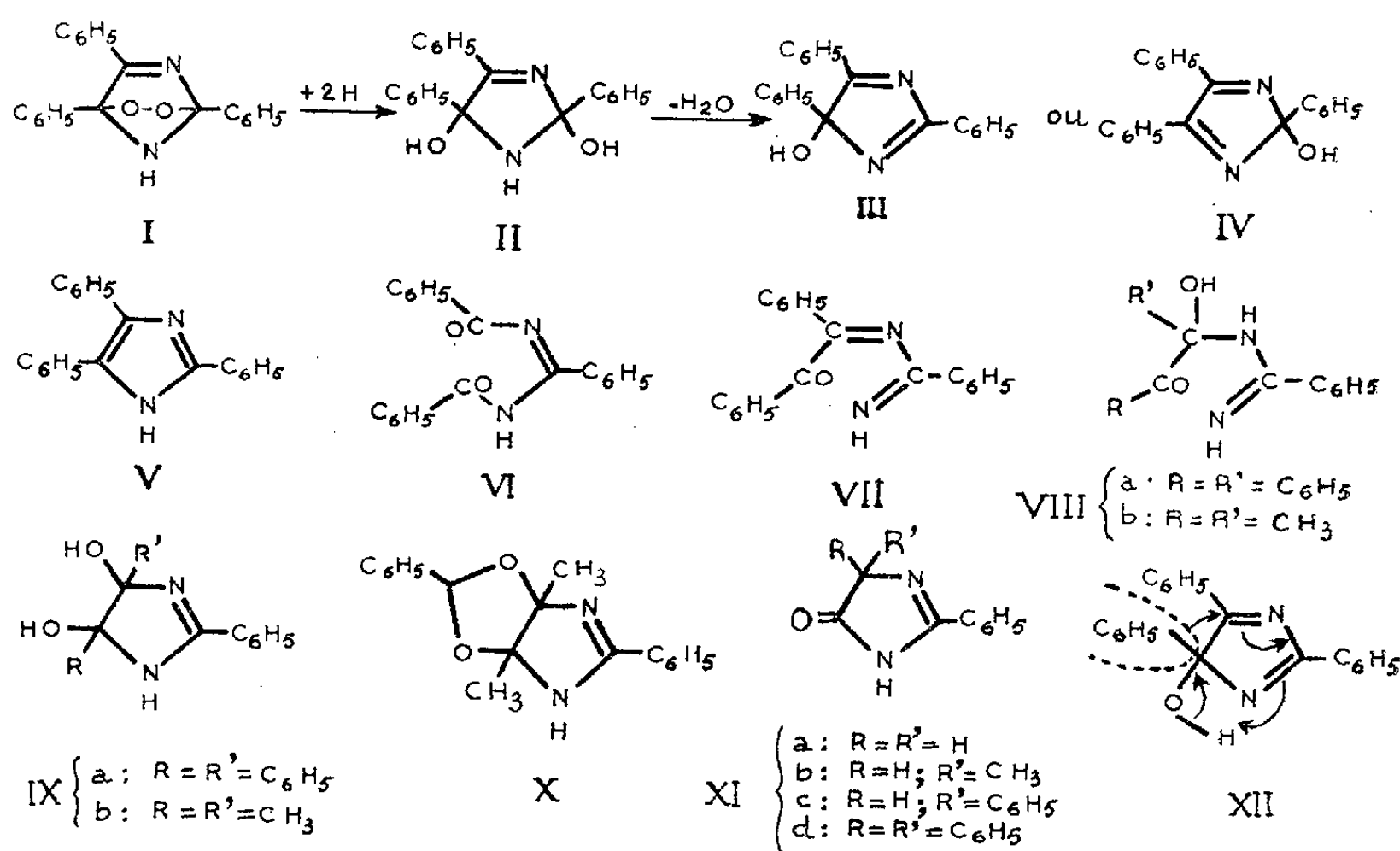
Le retour à la lophine par réduction du monooxyde, de même que la production de benzile par hydrolyse, s'interprètent aussi facilement avec l'une qu'avec l'autre des deux structures.

Pour choisir la représentation III plutôt que IV il n'est d'autre raison que de comparer la réactivité des hydroxyles en 2 et 5 du diol générateur II. Le plus mobile appartient sans doute au carbone porteur d'une fonction trivalente, c'est-à-dire au carbone en  $\mu$ . La déshydratation conduirait donc à la structure III, celle du triphényl-2.4.5 hydroxy-5 isoimidazole. L'isomérisation va fournir un autre argument en faveur de cette formule.

*b. Isomère à point de fusion élevé.* — Un fait précis a limité les possibilités à envisager pour la structure de ce composé. Le corps, en effet, se trouve être identique au produit de condensation du benzile et de la

benzamidine, décrit par Pinner il y a plus de 60 ans <sup>(4)</sup>, avec la formule, VII, celle d'une désygidènebenzamidine.

Des travaux plus récents, datant principalement de 1935 à 1948 <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>, <sup>(7)</sup>, ont modifié le point de vue primitif de Pinner sur la réaction des dicétones  $\alpha$  avec la benzamidine; cependant, malgré l'importance de leurs résultats, ils n'ont pas encore élucidé la trame des transformations. Aussi avons-nous dû reprendre pour notre compte l'étude spéciale de l'action du benzile sur la benzamidine.



Tout d'abord, si l'on prend la précaution d'effectuer la condensation à basse température (glace fondante), on obtient un intermédiaire fort instable,  $C_{21}H_{18}O_2N_2$ , résultant de l'union pure et simple des deux réactifs. Ce corps, solvaté par une molécule de benzène, fond instantanément à  $108-109^\circ$ , en perdant, outre le solvant, une molécule d'eau, ce qui le transforme en produit de Pinner. Déjà se pose pour lui la question de la constitution. Il se trouve être l'analogue, deux phényles remplaçant les deux méthyles, du composé d'addition obtenu en 1916 par O. Diels et K. Schleich <sup>(8)</sup> en condensant avec la benzamidine le diacétyle, au lieu du benzile comme dans notre cas. La constitution du composé de Diels et Schleich a donné lieu à une longue controverse <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>, <sup>(7)</sup>, dont on ne peut pas dire qu'elle ait eu une conclusion définitive. Entre les deux formules, l'une en chaîne ouverte, VIII *b*, l'autre cyclique, IX *b*, qui ont été suggérées, le choix est difficile à cause de la facilité de cyclisation à attendre de la structure VIII sous l'influence des réactifs mêmes par lesquels on cherche à démontrer la réalité de l'existence d'un cycle. Tel est

le cas, en particulier, de la formation par le benzaldéhyde d'un acétal cyclique X, réaction due à O. Diels (<sup>5</sup>) et considérée par J. W. Cornforth et H. T. Huang (<sup>7</sup>) comme caractéristique de la forme cyclisée IX *b*. Aucun fait décisif n'impose donc actuellement, pour notre nouveau produit, l'une plutôt que l'autre des deux formules VIII *a* et IX *a*.

On est encore plus embarrassé pour attribuer une structure au produit de déshydratation, qui est, en même temps, le composé de Pinner et aussi le résultat de l'isomérisation thermique du monooxyde de lophine. La formule VII, de la désyldènebenzamidine, doit être écartée. Un tel corps, à supposer qu'il puisse exister, serait extrêmement peu stable et tendrait à se stabiliser par cyclisation en un système imidazolique. De plus, il serait facilement hydrolysable par les acides avec régénération du benzile et formation de benzamide ou d'acide benzoïque. Or, le composé considéré manifeste une exceptionnelle stabilité. L'oxydation chromique le laisse inaltéré. L'hydrogénation par la poudre de zinc en milieu acétique, ou par le couple zinc-cuivre, ne l'affecte pas. C'est surtout sa remarquable résistance à l'hydrolyse qui est à souligner. Il reste inchangé dans les alcalis et les acides à l'ébullition. Il tient même à l'acide chlorhydrique dilué ou concentré pendant 3 h à 150° en tube scellé; tout au plus observe-t-on alors une faible production d'acide benzoïque, à côté du chlorhydrate du monooxyde, sel dissociable vers 160°.

L'ensemble de ces observations donne à penser que le squelette carboné du benzile ne s'est pas maintenu dans le composé. Nous avons alors supposé qu'il était intervenu une transposition du type benzilique, aboutissant à la triphényl-2.4.4 imidazolinone-5, XI *d*. Ainsi s'expliquerait la grande stabilité du corps et aussi l'impossibilité de son retour à la lophine par réduction simple, en contraste avec la remarquable facilité de cette réaction chez l'isomère à bas point de fusion.

On ne peut guère invoquer d'analogies pour appuyer le raisonnement qui a conduit à la formule XI *d*. Il a été, certes, décrit des imidazolinones, notamment XI *a*, *b*, *c*, formées par condensation sur la benzamidine de corps dicarbonylés  $\alpha$ , glyoxal, méthylglyoxal, phénylglyoxal; mais aucun de ces trois cas ne comportait la nécessité d'une transposition de type benzilique, la structure XI pouvant y être réalisée, au moins sur formules, par une simple déshydratation, suivie d'un réarrangement ordinaire de l'énol résultant.

La structure du corps ne fait cependant pas de doute comme le montre la présence dans son spectre infrarouge d'une bande à 1745 cm<sup>-1</sup>, caractéristique de la fonction cétonique en cycle pentagonal, et une autre à 3 400 cm<sup>-1</sup> dans la région des 3  $\mu$  correspondant au N—H de la lophine.

Par voie de conséquence, la formule XI *d* proposée pour le deuxième monooxyde isomère étaye pour le premier, la formule III, avec l'oxygène



déjà en place au sommet 5, de préférence à la formule IV, avec l'oxygène en 2. Un corps de formule IV exigerait, en effet, pour s'isomériser en XI *d*, une transposition de l'oxhydryle, peu compatible avec les conditions de la réaction, spécialement avec son extraordinaire facilité, hors de tout adjuvant catalytique.

c. Il reste à régler la question des mécanismes de ces transpositions. Peut-être n'y en a-t-il qu'un, si, comme il est vraisemblable, la déshydratation de l'adduct benzile-benzamidine, IX *a*, passe par l'intermédiaire du monooxyde de lophine, III, trop sensible pour être isolable dans ces conditions.

En ce qui concerne l'isomérisation de ce monooxyde, III, elle s'apparente à la transposition benzilique, mais elle s'en distingue par son déroulement purement thermique, sans attaque nucléophile. Un mécanisme ionique n'est donc pas à envisager.

Comme cette transformation thermique se produit avec une exceptionnelle facilité (simple chauffage vers 80°), il faut admettre qu'elle n'est pas localisée aux deux carbones du système benzilique, mais que l'enchaînement cyclique y participe pour le faciliter par résonance. Il s'impose alors de penser à une action de « transfert électronique concerté circulaire » <sup>(8)</sup>.

La cause originelle est la compétition pour la possession du proton entre l'oxygène et l'azote voisin. Le branle est donné au moment où, par agitation thermique, le proton vient à sauter du premier au second; il en résulte aussitôt le transfert électronique explicité sur la formule XII. Repoussé par l'accumulation d'électrons à l'oxygène en 5, attiré, au contraire, par le vide électronique opéré en 4 par l'intermédiaire de la chaîne cyclique, le phényle en 5, avec son doublet, est puissamment incité à migrer en 4 : ce serait ainsi un véritable mécanisme de « pousse-tire » (push-pull) qui favoriserait à l'extrême cette transposition.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. MARTEL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 970.

(<sup>2</sup>) CH. DUFRAISSE et J. MARTEL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3106.

(<sup>3</sup>) CH. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, *Comptes rendus*, 203, 1937, p. 740.

(<sup>4</sup>) PINNER, *Die Imidoäther und ihre Derivate*, Berlin, 1892, p. 176; *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, 9, p. 284.

(<sup>5</sup>) *Berichte*, 49, 1916, p. 1711.

(<sup>6</sup>) J. B. EKELEY, A. R. RONZIO et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1353; 58, 1936, p. 163; 59, 1937, p. 1118; 64, 1942, p. 2028; 66, 1944, p. 1584; 67, 1945, p. 1157.

(<sup>7</sup>) *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 731.

(<sup>8</sup>) Voir tout spécialement à ce sujet : J. MATHIEU et A. ALLAIS, *Principes de synthèse organique* (Collection Léon Velluz), Masson et C<sup>ie</sup>, Paris, 1957, p. 310; voir aussi : J. MATHIEU et J. VALLS, *Soc. Chim. de France*, séance du 14 juin 1957.

GÉOLOGIE. — *Nouveaux documents sur le Crétacé supérieur des environs de Caravaca (prov. de Murcie, Espagne).* Note (\*) de MM. **ROBERT BUSNARDO**, **MICHEL DURAND DELGA**, **PAUL FALLOT** et **JACQUES SIGAL**.

Les formations secondaires et tertiaires de la zone subbétique forment une large bande qui s'allonge depuis la région de Cadix jusqu'à celle d'Alicante. Le Crétacé supérieur y est particulièrement développé à l'Ouest de Murcie et en particulier au Sud de la petite ville de Caravaca. Dans ce secteur, les sédiments relativement profonds et à caractère souvent pélagique du domaine subbétique sont largement charriés <sup>(1)</sup> sur les formations néritiques, fréquemment détritiques, du domaine prébétique, couverture méridionale du bâti ancien de la Meseta ibérique.

Une première esquisse du Crétacé supérieur de la zone subbétique a été autrefois donnée <sup>(2)</sup> pour ce secteur : elle était basée sur des considérations lithologiques. Au cours d'une course effectuée pendant l'été 1956, des documents complémentaires ont été rassemblés (R. B., M. D. D., P. F.). L'étude des microfaunes dégagées (J. S.) et des microfaciès (M. D. D.) des échantillons récoltés permet d'apporter de nouvelles précisions sur le Crétacé supérieur de cette région et d'y établir plusieurs subdivisions.

Nous décrirons *une première coupe, dirigée du Sud-Est au Nord-Ouest, entre l'usine électrique du Rio Quipar et la tour Horquera* (cote 796), au flanc méridional du synclinal Ouest-Sud-Ouest-Est-Nord-Est, dit du Rio Quipar. Un certain nombre d'assises, affectées d'un léger plongement vers le Nord-Ouest, ont pu être distinguées : leur épaisseur est donnée à titre indicatif et leur délimitation, vu la monotonie du faciès, est quelque peu artificielle. On trouve ainsi de bas en haut :

1. Marno-calcaires blanc-bleutés alternant avec des bancs de calcaires blancs, durs, à rares silex noirs.

2. Marnes blanches, très calcaires (environ 50 m), avec encore de rares silex noirs à leur partie moyenne.

3. Marnes jaunâtres et rougeâtres (quelques mètres), constituant un excellent repère cartographique.

4. Marnes blanchâtres (50 m) : de fréquentes traces vermiculées (du type *Chondrites*) sont observables dans les 20 m supérieurs de ces marnes, comme aussi dans l'ensemble du niveau supérieur.

5. Marnes blanches à tons verdâtres (environ 60 m), avec minces lits de calcaires plus ou moins argileux.

6. Alternance de calcaires à patine jaunâtre, chargés d'éléments détritiques, et de marnes blanches, dominantes. Ces formations, dont le faciès rappelle un peu celui d'un Flysch, forment le sommet du mamelon de la tour Horquera : 20-30 m en sont conservés.

Les marno-calcaires 1 déterminent dans la topographie un relief assez abrupt. 60 m en sont visibles au-dessus du talus alluvial sur lequel est édifiée l'usine électrique du Rio Quipar. Un peu au-dessus de leur « base », à environ 150 m à l'Est de ce dernier édifice, la microfaune suivante a été récoltée : *Globigerina* gr. *paradubia*, *Globotruncana* aff. *stephani*, *Rotalipora globotruncanoides*, *R. cushmani*, *Thalmaninella brotzeni*, *Th. greenhornensis*. Il s'agit de Cénomaniens supérieurs. Les silex noirs de cet horizon sont très riches en Radiolaires sphériques, conservés en silice fibreuse mais dont la structure a été entièrement détruite.

La base des marnes calcaires 2 appartient déjà au Sénonien inférieur. La très mauvaise microfaune recueillie (*Globotruncana angusticarinata*, *Gl. coronata*, *Gl. gr. renzi*, etc.) permet d'évoquer plutôt le Coniacien que le Santonien. C'est en tout cas à ce dernier étage que le niveau-repère 3 est rattachable : *Globotruncana concavata*, *Gl. lapparenti*, *Gl. linnei*, *Gumbelina-Ventilabrella deflaensis*, *Stensioina* sp. Le terme 4 montre, lui, à sa partie moyenne, une association campanienne : *Globotruncana caliciformis*, *Gl. aff. contusa*, *Gl. elevata*, *Gl. linnei*, *Gl. marginata*, *Gl. stuartiformis*, *Planoglobulina* sp.

Le terme 5 comporte, non loin de sa base, un lit de calcaire brunâtre, au voisinage immédiat duquel nous avons recueilli des fragments de tiges de Crinoïdes, dont les épais articles cylindriques pourraient être ceux d'un *Austinocrinus erckerti* (Dames) selon M. J. Roman. Rappelons que ce Crinoïde a été signalé aux Foyes Blanques <sup>(3)</sup>, près d'Alfaz (Alicante), dans des couches qui sont situées à 75 m au-dessus d'horizons qui nous ont livré (inédit) *Globotruncana calcarata*, espèce caractéristique du Campanien terminal.

En fait, dans la coupe décrite ici, on rencontre, moins de 20 m au-dessus de la base du terme 5, une microfaune du Campanien terminal ou du Maestrichtien : *Globotruncana arca*, *Gl. contusa*, *Gl. linnei*, *Gl. marginata*, *Gl. praecontusa*, *Gl. stuarti*, *Gl. stuartiformis*, *Gl. tricarinata*, Globigérines et Gumbélines. Le terme 5 a donc toutes chances d'appartenir au Maestrichtien. Son extrême sommet contient en tout cas une association typique de cet étage. On y note particulièrement *Bolivina incrassata*, *Globigerinella messinæ subcarinata* et *Globotruncana mayaroensis* : cette dernière forme est considérée comme caractéristique du Maestrichtien supérieur. La teinte rougeâtre que peuvent présenter certains horizons du terme 5 est due à l'accumulation locale en surface de produits d'altération, et non de lits bien définis [(2), niveau 6 de la figure 17].

Malgré le net changement de faciès, le niveau 6 terminant notre coupe est encore maestrichtien et non lutétien comme il est dit [(2), p. 55, fig. 18]. Aux abords de la tour Horquera il a livré les Foraminifères suivants : *Globotruncana arca*, *Gl. caliciformis*, *Gl. contusa*, *Gl. linnei*, *Gl. stuartiformis*, *Rugoglobigerina* sp., *Gumbelina excolata*, *G. semicostulata*, *Aragonia velascoensis*, *Reussella szajnochæ szajnochæ*. Les bancs calcaires intercalés entre les marnes de ce terme 6 montrent une assez grande richesse en petits quartz détritiques aux formes anguleuses ; les microorganismes (essentiellement Globigérines et Fissurines de forme ovoïde) constituent cependant le fond de ces roches.

La coupe ci-dessus s'observe, rappelons-le, au flanc Sud du synclinal du Rio Quipar. Parallèlement à ce pli et plus au Nord on rencontre l'anticlinal de la Loma de la Solana, dont le revers septentrional comporte des niveaux crétacés plus élevés. De part et d'autre de la route qui joint Caravaca à La Puebla de Don Fadrique, à environ 200 m au Nord du cimetière, on note la succession suivante [plongement moyen Nord-Ouest, 40° <sup>(4)</sup>] et qui complète la coupe précédente :

6. Alternances de marnes blanches et de bancs de calcaires plus ou moins détritiques à surfaces tapissées de *Chondrites* (au moins 30 m).

7. Calcaires détritiques blanchâtres à *Chondrites*, avec rares délit marneux (environ 20 m).

8. Marnes verdâtres plus ou moins sableuses, avec lits de calcaire détritique (visibles sur environ 50 m d'épaisseur).

Le niveau 6 (« Flysch ») paraît équivaloir à celui qui termine la coupe de la Torre Horquera. On y retrouve la même abondance en Fissurines, particulièrement du type *F. gracillima* (Seg.), et en Globigérines. La base du niveau 7 n'a fourni qu'une microfaune peu abondante, mal conservée et de petite taille, dont l'âge maestrichtien est probable. Les marnes 8 admettent à leur partie inférieure un ou deux lits, épais de quelques centimètres, d'aspect conglomératique. On y voit côte à côte des fragments de plaques d'Inocérames et surtout de menus débris mal roulés de calcaires argileux à Rosalines, Gumbelines, Globigérines et Fissurines de types variés : *Fiss. gr. ovalis* (Kauf.), *F. cf. gracillima*, etc. On trouve dans cet horizon la même microfaune qu'à quelque 40 m plus haut. Elle caractérise le Maestrichtien supérieur : *Globotruncana contusa*, *G. falsostuarti*, *Gl. mayaroensis*, *Gl. stuarti*, *Gl. stuartiformis*, *Bolivina incrassata*, *Bolivinaoides draco draco*, *B. draco miliaris*, *Pseudotextularia varians*, *Trinitella scotti*, *Gublerina* sp. p., *Gumbelina* sp. p., etc. Cette série marneuse maestrichtienne semble passer en continuité à des marnes qui appartiennent déjà à l'Éocène : des dépôts récents, répandus sur une ancienne surface d'érosion, qui recoupe les sédiments crétacés redressés, empêchent d'en avoir la certitude.

Les observations consignées ci-dessus permettent de fixer l'image suivante du Crétacé supérieur dans le domaine subbétique de Caravaca :

A. Formation à dominante calcaire mais à nombreux lits marneux. Nous n'en avons étudié que la partie supérieure (niveau 1). A 50 m environ sous son sommet, elle est datée du Cénomanién supérieur. Le Turonien est soit absent, soit réduit à quelques dizaines de mètres au maximum : de nouvelles investigations seront nécessaires pour le préciser.

B. En continuité apparente vient un complexe essentiellement marneux, épais de plus de 150 m et dont la richesse en calcaire décroît vers le haut (niveaux de 2 à 5). Daté du Sénonien inférieur (Coniacien ?) à la base, il montre 50 m au-dessus un horizon coloré, appartenant au Santonien. Le Campanien est repéré plus haut. L'extrême sommet appartient déjà au Maestrichtien supérieur.

C. Assez brutalement, sur une cinquantaine de mètres d'épaisseur (niveaux 6 et 7), s'établit un régime rappelant un peu celui d'un Flysch, par ses alternances de marnes blanches et de calcaires quelque peu détritiques, riches en Fissurines. Cette formation appartient aussi au Maestrichtien supérieur ; elle rappelle le « Flysch » calcaire du Sénonien terminal de la région d'Hendaye (").

D. Enfin des marnes verdâtres (niveau 8), encore maestrichtiennes sur une épaisseur notable, doivent appartenir, à leur partie la plus haute,

à l'Éocène inférieur. Nous étudierons ailleurs la composition de cet Éocène qui était jusqu'ici pris pour du Sénonien <sup>(2)</sup>.

Le Crétacé supérieur de la région de Caravaca aurait ainsi au total (épaisseur du Cénomanién mise à part) une puissance de l'ordre de 300-350 m. On y remarquera l'absence (ou la réduction) du Turonien, et l'exceptionnelle puissance relative (environ 150 m) du Maestrichtien.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) P. FALLOT, *Cons. sup. Inv. Cient., Inst. Lucas Mallada*, Madrid, 1945.

(<sup>2</sup>) P. FALLOT, *Cons. sup. Inv. Cient., Inst. Lucas Mallada*, Madrid, 1943.

(<sup>3</sup>) R. NICKLES, *Ann. Hébert*, Paris, 1, 1891.

(<sup>4</sup>) Non loin au Nord-Est de cette coupe, existent des assises marneuses à intercalations rougeâtres. Il ne s'agit pas de Sénonien [<sup>(2)</sup>, *fig.* 19, p. 56] mais d'Éocène, que nous décrivons ailleurs.

(<sup>5</sup>) J. DE LAPPARENT, *Mém. Serv. Carte géol. Fr.*, 1918.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Dipsacacées. Développement de l'embryon chez le Scabiosa columbaria* L. Note (\*) de M. **RENÉ SOUÈGES**.

Il n'est pas possible de relever des différences essentielles, du point de vue embryogénique, entre le *Scabiosa columbaria* et le *S. Succisa*. La division de l'œuf par une paroi se rapprochant de la verticale a pu être confirmée, en même temps que précisés et complétés les processus d'édification des formes ayant dépassé le stade octocellulaire.

Mes observations précédentes sur le *Scabiosa Succisa* <sup>(1)</sup> ont démontré que le principal caractère embryogénique de cette espèce réside dans la direction oblique, plus ou moins rapprochée de la verticale, de la première paroi de segmentation. Ce caractère entraîne une grande complexité dans les processus des divisions ultérieures et des variations profondes dans les lois relatives, tout particulièrement, à la disposition et aux destinées des blastomères. En se basant sur l'orientation oblique de ce premier cloisonnement, observée seulement chez quelques rares Dicotylédones, D. A. Johansen <sup>(2)</sup> a distingué un *type Piperad* qu'il a placé en tête de tous les autres types de développement qu'il a définis et chez lesquels la première cloison est toujours transversalement orientée.

Étant donné l'importance capitale de cette première observation et les conséquences qui en découlent quant aux problèmes d'embryogénie comparée et de phylogénie qu'elle pose, il n'était pas inutile d'examiner un nouveau représentant de la famille des Dipsacacées, voisin du *Scabiosa Succisa*, dans le but, d'apporter toutes confirmations relativement à la direction de la première cloison, d'acquérir ensuite plus de précisions sur les processus des segmentations suivantes, de compléter enfin, si possible, l'étude de stades quelque peu avancés, en ce qui concerne surtout la dispo-

sition des étages, l'organisation de l'extrémité radiculaire, la forme et les dimensions du suspenseur.

L'étude du *Scabiosa columbaria* pouvait conduire à des résultats ne s'écartant que légèrement de ceux qu'avait apportés l'examen de la Scabieuse officinale, les deux plantes offrant des caractères morphologiques peu dissemblables, se rapprochant par leur taille et leur distribution géographique, ne différant que par la forme des feuilles caulinaires et la disposition, rayonnante ou non, de leurs fleurs extérieures.

Dans le proembryon bicellulaire (*fig. 2*) on peut voir la direction oblique qu'à prise la première cloison séparant les deux premiers blastomères *a* et *b*. Les figures 3, 4 et 5 conduisent à une *tétrade* comportant les quatre éléments *c* et *d* dérivés de *a*, *e* et *f* issus de *b*. Ces quatre éléments ne doivent pas être confondus avec les quatre quadrants engendrés par la cellule apicale, dans le cas général de proembryons bicellulaires composés de deux cellules superposées *ca* et *cb*. Le proembryon octocellulaire produit par bipartition des éléments de la tétrade est schématisé en 8; pour lui donner naissance, *e* et *c* peuvent se segmenter longitudinalement ou transversalement: par exemple, en 8, *e* a donné par division transversale les deux cellules *e'* et *e''*, comme le démontre la figure mitotique visible en 6; la division transversale de *c* s'observe en 9, à gauche, et en 11, à droite.

Les groupements cellulaires qui tirent origine de ces premiers blastomères peuvent, dans certains cas, être reconnus (*fig. 9 à 15*) avec plus ou moins de certitude. Mais l'interprétation de leur mode de construction devient de plus en plus *hypothétique* au fur et à mesure que progresse la segmentation. Généralement, en *d*, s'établit d'abord une cloison anticline à direction horizontale (*fig. 9, 11*), puis apparaissent des parois verticales et transversales qui engendrent des groupes cellulaires dont on peut aisément reconnaître la constitution, par exemple en 10, 12, 14, 15. En *f*, les deux cellules visibles dans la figure 8, en ont engendré 4 dans la figure 11, 5 ou 6 dans les figures 10, 12, 13. Les blastomères *c* et *e'* prennent des cloisons diversement orientées, généralement anticlines, à direction longitudinale (*fig. 10 à gauche; 12 et 14, à droite*) ou transversale (*fig. 12, 14, à gauche*) faisant apparaître, dans ce dernier cas, au sommet du proembryon, deux étages forts nets (*fig. 13, 15*), l'étage du haut correspondant selon toute vraisemblance à un tissu épiphysaire.

A partir de la figure 16, il devient difficile de déterminer exactement les limites de démarcation entre les groupes cellulaires engendrés par les premiers blastomères. On peut cependant, pour ce qui est de leurs destinées, admettre que *c*, *e* ou *e'* donnent la partie cotylée *sensu lato*; que *e''* prend part à la construction de la partie hypocotylée; que *d* contribue également à cette dernière construction et, en outre, dans beaucoup de cas, à l'édification d'une portion de la coiffe et du suspenseur (*fig. 27 à 29*), tandis que la plus grande portion de ces deux régions du corps se développe toujours aux dépens de *f*.

Les figures 16 à 31 permettent aisément de se faire une idée des dispositions cellulaires, plus ou moins régulières et complexes, qu'offrent les formes au terme de la vie proembryonnaire. Au moment de la naissance des cotylédons, le dermatogène est ordinairement individualisé (*fig. 32*); les initiales de l'écorce au sommet radiculaire, différenciées aux dépens de l'hypocotyle, apparaissent bien disposées dans le prolongement de l'assise externe du périlème; la portion médiane de la coiffe s'accroît par divisions horizontales ou tangentielles et forme finalement un cône tronqué qui se détache nettement des parties latérales, comporte 12 à 15 assises aplaties surmontées par les initiales de l'écorce radiculaire. Le suspenseur est massif, conique; il prend parfois une forme allongée plus ou moins étroite (*fig. 32, 33*).



En résumé, voici quelles sont les données supplémentaires que nous permet d'enregistrer cette étude : — 1° L'orientation oblique de la première paroi de segmentation, chez les *Scabiosa*, se trouve confirmée avec toutes les conséquences qu'entraîne ce phénomène dans le comportement ultérieur des deux cellules proembryonnaires initiales, tout particuliè-

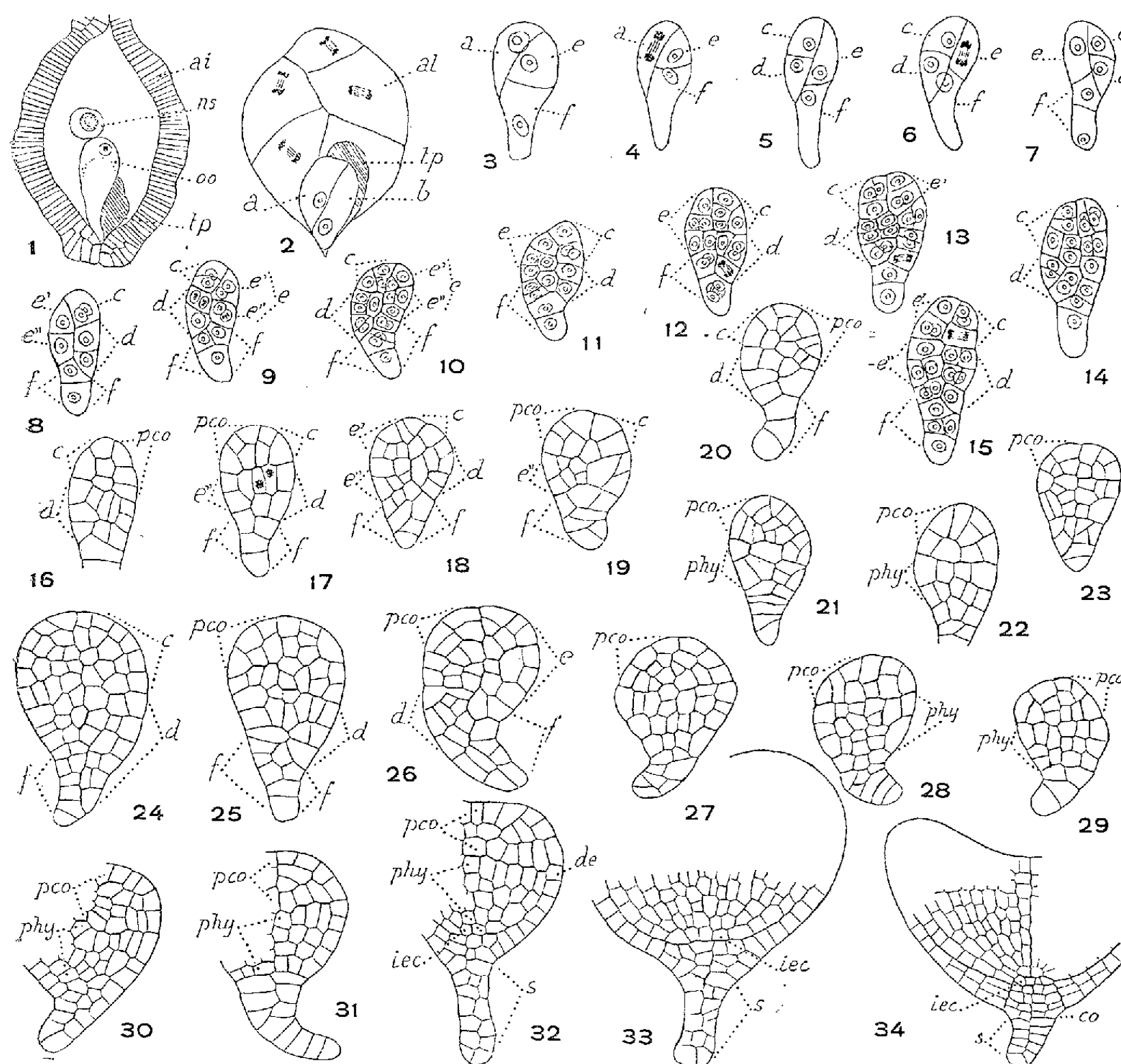


Fig. 1 à 34. *Scabiosa columbaria* L. — Les principaux termes du développement de l'embryon. oo, oospore; ns, noyau secondaire du sac; ai, assise interne du tégument; tp, tube pollinique; al, albumen; a et b, les deux premiers blastomères; c et d, blastomères issus de a ou groupements qui en dérivent; e et f, blastomères issus de b; e' et e'', blastomères produits par e; pco, partie cotylée s. lato; phy, partie hypocotylée; de, dermatogène; iec, initiales de l'écorce de la racine; co, portion médiane de la coiffe; s, suspenseur. G. = 290; 150 pour 1, 2 et 34.

rement dans la constitution d'une tétrade n'entrant dans aucune des six catégories de tétrades, établies au sujet de toutes les Angiospermes, et à laquelle on ne peut refuser les caractères les plus nets d'ancienneté si l'on se reporte aux principes qui ont servi de base à la définition des



types A, B, C des tétrades et de leurs variantes <sup>(3)</sup>; — 2° Il ne se constitue ni quadrants, ni octants, selon le sens ordinairement attribué à ces termes en embryogénie comparée, c'est-à-dire des blastomères engendrés, à la troisième et quatrième générations, par la cellule apicale résultant de la division nettement transversale de l'œuf en deux cellules superposées; — 3° Il ne s'individualise pas de cellule épiphysaire véritable d'où tirerait origine la tige épicotylée; — 4° Le développement de la partie cotylée *s. lato* aux dépens des éléments *c* et *e* se trouve plus étroitement déterminé; — 5° Se trouvent également précisées les parts que prennent les deux premiers blastomères *a* et *b* à la construction de la coiffe et du suspenseur; — 6° La partie centrale de la coiffe se montre bien séparée de ses parties latérales sous forme d'un cône tronqué au sommet duquel s'observent les initiales de l'écorce radiculaire fournies par l'hypocotyle.

Ces nouvelles observations viennent sanctionner les termes de comparaison que l'on a déjà établis entre les Dipsacacées et les Valérianacées <sup>(4)</sup> et qui consistent, d'une part, dans les grandes ressemblances, qu'offrent les formes proembryonnaires de ces deux familles quant à leur aspect général, et à leur mode, irrégulier et complexe, de construction, d'autre part, dans les différences que présente l'édification des proembryons à 2, 4 et 8 cellules. Ces différences rapprochent les Valérianacées des Composées; en écartent, par contre, les Dipsacacées. Cette dernière famille apparaît ainsi comme la moins évoluée de l'ordre des Astérales, tel que le comprennent certains systématiciens, par exemple Léon Guignard <sup>(5)</sup> et J. Hutchinson <sup>(6)</sup>.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(1) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 292.

(2) *Plant Embryology. Embryogeny of Spermatophyta*, Waltham Mass., 1950.

(3) R. SOUÈGES, *Embryogénie et Classification*, 2, 1939, p. 38, 39, 41 à 53; *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1599; *Année biologique*, 28, 1952, p. 13.

(4) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 1081.

(5) *Le jardin botanique de la Faculté de Pharmacie*, Paris, 1903.

(6) *The families of flowering plants*, 1. *Dicolytedons*, London, 1926, p. 284.

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur quelques problèmes d'aérodynamiques concernant l'autogire de Juan de La Cierva*. Note (\*) de M. DIMITRI RIABOUCHINSKY.

Au premier Congrès international de la Sécurité aérienne, en 1930 à Paris, j'ai fait une Communication avec démonstration de quelques expériences, sur l'autorotation, l'aile à fente, les mouvements pendulaires. J'y ai rencontré pour la première fois M. Juan de La Cierva, qui a bien voulu me dire spontanément, que dans son rapport sur l'autogire présenté

à l'Académie des Sciences de Madrid, il avait mentionné mes recherches sur l'*autorotation*. Il me dit aussi qu'il avait obtenu avec ses *rotors* des coefficients de résistance supérieurs à deux fois celui d'un disque.

Qu'il me soit permis de rappeler succinctement, en y ajoutant des précisions, quelques-unes de mes recherches effectuées dans le courant des années 1905-1912, dont certaines ont été, peut-être, de quelque utilité à M. Juan de La Cierva dans la réalisation de son remarquable autogire, conçu en 1920. L'un des premiers autogires, qui avait effectué de nombreux vols, figure actuellement dans la belle collection d'appareils illustrant toutes les étapes du développement de la Navigation aérienne, rassemblée au Musée de l'Air à Chalais-Meudon par M. Charles Dollfus.

Mon travail *Recherches sur la rotation de plaques symétriques dans un courant aérien et sur la détermination de la pression qu'elles supportent* a paru en 1906 à Saint-Petersbourg : en russe, dans le *Bulletin de l'Académie des Sciences*; en français, dans le premier fascicule du *Bulletin de l'Institut Aérodynamique de Koutchino*. J'y ai cité, après avoir recherché les précurseurs dans ce domaine, les publications de F. H. Wenham, d'Athanase Dupré et de Paul La Cour, qui avaient signalé, sous des formes diverses, l'augmentation de la résistance d'une surface qui se déplace orthogonalement à un courant d'eau ou d'air. Mais je crois avoir été le premier à étudier ce phénomène systématiquement et en le rattachant à celui de l'autorotation.

L'un des « secteurs » (rotors) employés dans cette recherche est représenté sur la figure 1. Les courbes de cette figure expriment la variation du coefficient d'autorotation des secteurs,  $A = 2\pi nr : (V - a)$ , et de leurs coefficients de résistance,  $K = (P - p) : (1/2) \rho V^2 \alpha (r^2 - r_1^2)$  et  $K' = K(\alpha : \pi)$ , en fonction des angles centraux  $2\alpha$  des secteurs. Dans ces formules nous faisons abstraction du petit cercle central assurant la solidité du secteur et de la pression  $p$  qu'il supporte. Le paramètre  $a$  représente la partie de la vitesse  $V$  surmontant les résistances passives.

Il résulte de la figure 1, que les valeurs maxima des coefficients  $A$  et  $K$  correspondent à un angle  $2\alpha$  proche de  $45^\circ$  et que le coefficient  $K'$  ne dépasse pas sensiblement la valeur 1,4 qui est celle du coefficient de résistance d'un disque de diamètre 0,3 m dans le tunnel de 1,2 m de diamètre, où ces mesures ont été effectuées. J'ai étudié l'augmentation de la résistance des surfaces fixes dans un tunnel, due à leur dimension, dans le deuxième fascicule du *Bulletin de Koutchino*.

En mesurant la résistance des *secteurs*, dont la vitesse angulaire est supérieure à celle de leur autorotation, j'ai constaté que cette résistance, ainsi que celle des disques, augmente progressivement avec l'augmentation de leur vitesse angulaire. Cette augmentation est due à la composante

radiale de la vitesse, déterminée par la force centrifuge agissant sur l'air entraîné par le frottement contre le disque ou les secteurs.

Un secteur plat pouvant être considéré comme hélice à pas nul, j'ai reproduit dans la figure 2, pour une famille d'hélices à pas constant de 30 cm de diamètre et dont le pas relatif ( $h : 2r$ ) a varié de 0 à 3, les courbes du

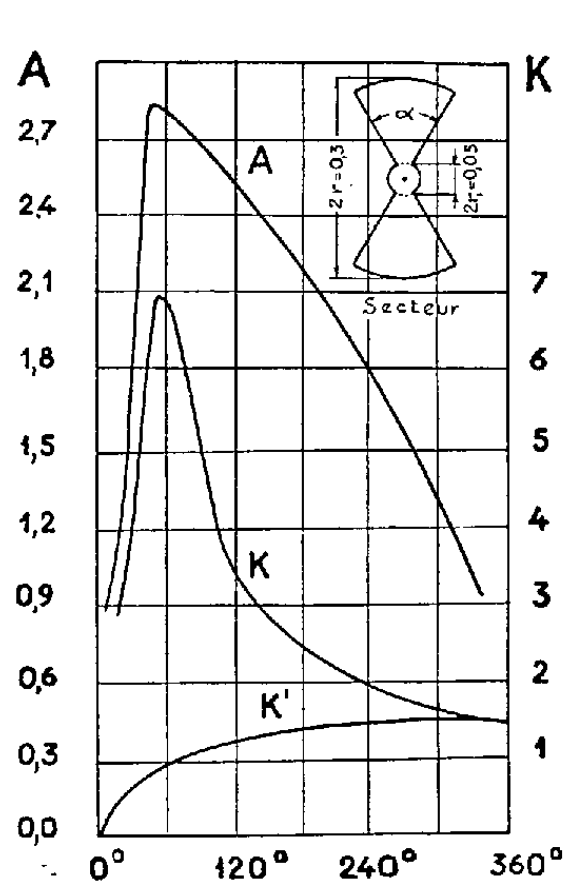


Fig. 1.

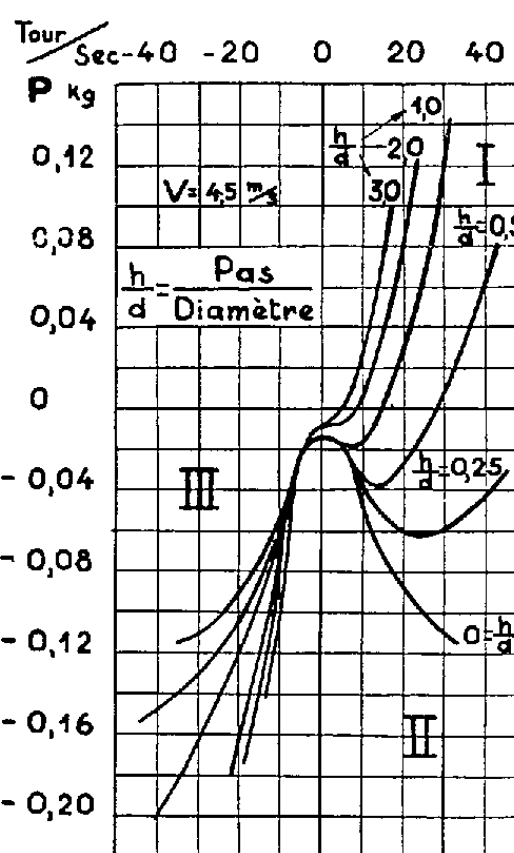


Fig. 2.

quadrant I, correspondant au régime de l'hélice propulsive ou de l'hélicoptère en montée, celles du quadrant II — correspondant au régime du moulin à vent ou de l'autogire et celles du quadrant III — correspondant au régime de l'hélice-frein ou de l'hélicoptère en descente.

Dans l'eau, des recherches correspondantes ont été effectuées et décrites (*Central Tryckeriet*, Stockholm, 1931), par M. H.-F. Nordström. Ses recherches ont confirmé l'exactitude des miennes.

J'ai constaté en 1912, dans le fascicule IV du *Bulletin de Koutchino*, qu'un aéromètre, sans monture, enregistre approximativement la composante du vent relatif parallèle à l'axe de l'hélice, constatation que de La Cierva a étendu à l'autogire.

Dans le cas, d'un petit disque avec des ouvertures centrales sur ses deux faces (Pneumometerkopf), servant le tube de Pitot, j'ai constaté, comme il fallait s'y attendre, que le rapport  $P : u^2$  de la pression au carré de la composante  $u$  de la vitesse  $\sqrt{u^2 + v^2}$ , normale au disque, augmente avec le rapport  $V : u$ .

Je rappellerai maintenant une expérience que j'ai décrite en 1908 dans le n° 2 du *Bolletino della Societa Aeronautica Italiana*, pour préciser le caractère du mouvement de l'air autour d'un secteur en autorotation.

Puisqu'il existe un couple entretenant ce mouvement, il est évident, en raison du théorème des moments de quantités de mouvement, qu'un mouvement giratoire de l'air, opposé à celui du plan mince, doit être engendré à l'aval de ce dernier. Le dispositif de la figure 3 a permis de mettre en évidence ce tourbillon : les vitesses des ailettes  $b$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  diminuent avec leur éloignement de l'axe. Les vitesses relatives considérables

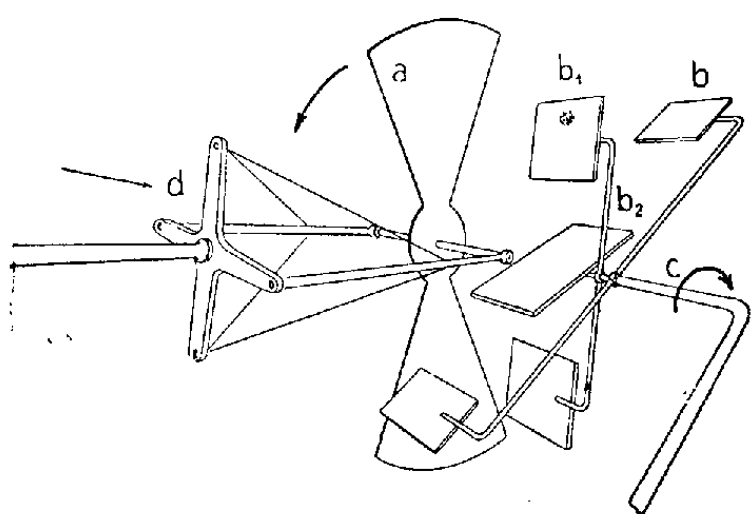


Fig. 3.

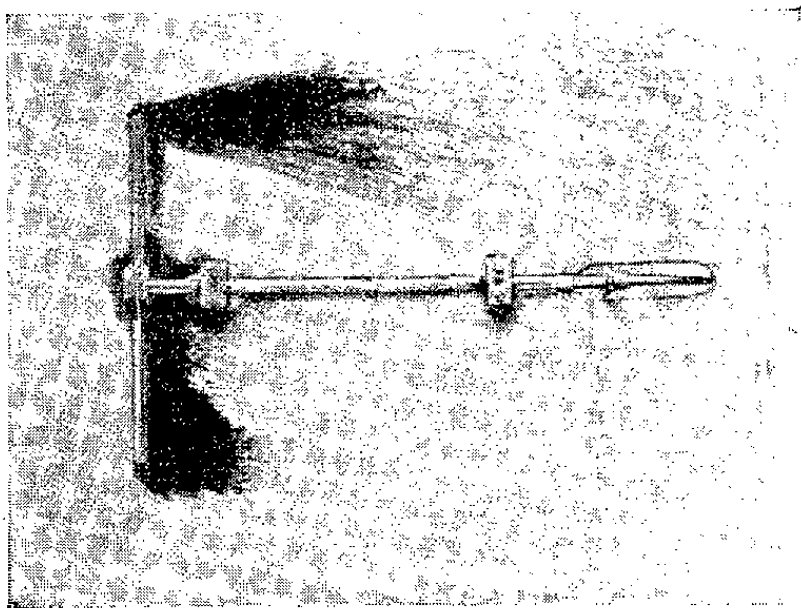


Fig. 4.

dans le sillage du secteur, déterminées par ce tourbillon, permettent d'expliquer, en raison du théorème de Bernoulli, l'augmentation de la résistance du secteur en autorotation. J'ai complété cette expérience par celle de la figure 4. Un secteur plan à deux ailes peut tourner librement dans une fente pratiquée dans un plan métallique horizontal, sur lequel on avait collé une feuille de papier noir, qu'on saupoudrait ensuite de lycopode;

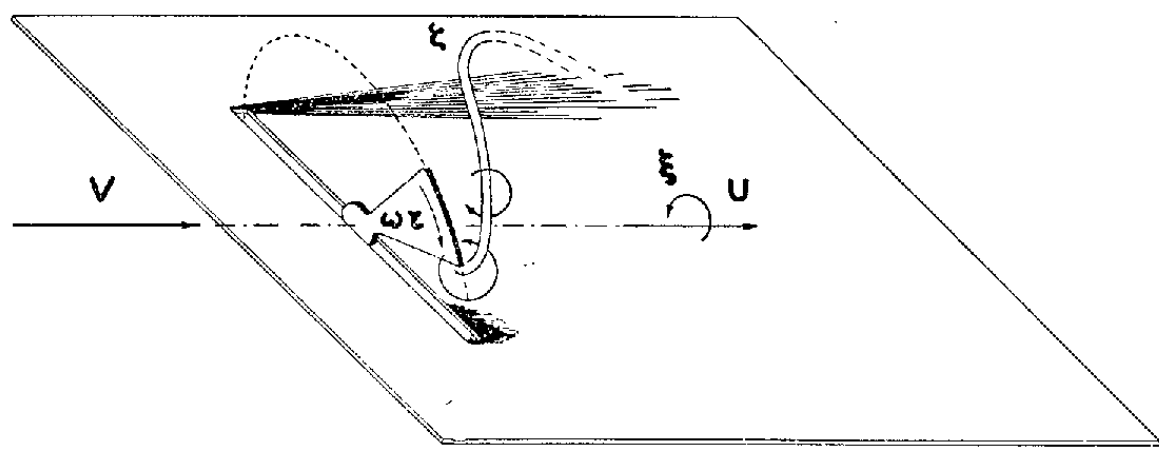


Fig. 5.

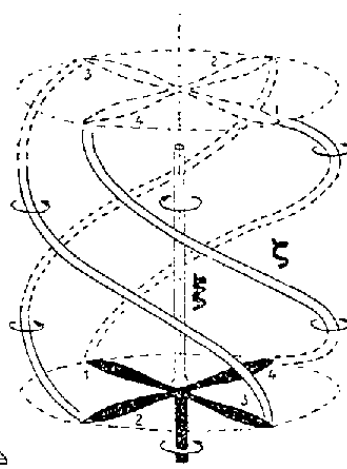


Fig. 6.

le tout étant placé dans une soufflerie. A chaque passage de l'une ou de l'autre des ailes du secteur, l'extrémité du tourbillon marginal engendré, trace une droite dans la poudre de lycopode, comme la figure 4 et le schéma explicatif de la figure 5, le font voir. La figure 6 représente schématiquement la configuration des tourbillons  $\xi$  et  $\zeta$  engendrés par un autogire en descente, son rotor ayant fait un demi-tour.

J'ai mentionné aussi, que, pour certaines vitesses de rotation du secteur, les ailettes  $b$ ,  $b_1$ , les plus éloignées de l'axe, pouvaient commencer à tourner dans le même sens que le secteur, tandis que l'ailette axiale  $b_2$  continuait à tourner en sens opposé et que, par conséquent, les composantes tangentielles de la pression sur les parties des ailes du secteur, proche ou éloignées de son axe, pouvaient être respectivement propulsive ou résistante.

M. Georges Lepère, collaborateur et ami de Juan de La Cierva, a bien voulu me confirmer que le coefficient de résistance du rotor de l'autogire en descente, l'axe du rotor restant verticale, peut atteindre la valeur 2,6, tandis que celle d'un disque est 1,2. Ce résultat, déduit de la vitesse de descente d'un autogire de poids connu, n'a pas été confirmé par des mesures effectuées en soufflerie. On a cherché à expliquer le grand écart entre les valeurs 2,6 et 1,2 par l'hypothèse que, tandis que la partie centrale du rotor fonctionne comme moulin à vent, ses parties extrêmes réagissent comme hélices-frein. M. G. Lepère a mentionné aussi, que les ailes du rotor de l'autogire n'avaient pas subi de gauchissement.

Le problème posé par Juan de La Cierva et par Georges Lepère, présentant un intérêt scientifique et technique, des recherches comparatives sur les rotors d'autogires, de différent diamètre, ayant subi ou non des gauchissements, en descente libre, dans une soufflerie, ou transportés par un camion, leur axe placé horizontalement, en vue d'une interprétation rationnelle des désaccords constatés, seraient souhaitables.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction aluminothermique de l'anhydride borique en présence de l'oxyde de calcium.* Note (\*) de MM. **JEAN-LUCIEN ANDRIEUX** et **RENÉ PEFFEN**.

La préparation du bore et des borures métalliques par le procédé aluminothermique se heurte à de sérieuses difficultés que nous nous sommes proposés de résoudre. Ces corps possèdent en général des densités trop faibles ou des points de fusion trop élevés pour pouvoir être isolés de la scorie par simple décantation comme dans les autres applications classiques de ce procédé. Les produits restent inclus dans l'alumine de la scorie et toute séparation directe par traitement mécanique ou chimique est alors impossible <sup>(1)</sup>.

H. Moissan <sup>(2)</sup>, Kühne <sup>(3)</sup>, J. Büchel <sup>(4)</sup> ont essayé de dissoudre cette alumine dans les acides en la transformant au préalable en carbure d'aluminium, en sulfure d'aluminium, en aluminates des métaux alcalins ou alcalino-terreux. Les résultats obtenus restent encore insuffisants et ne sont valables que pour des cas très particuliers.

La question méritant d'être reprise, nous avons étudié systématiquement la solubilité dans l'acide chlorhydrique de différentes scories ternaires renfermant de l'anhydride borique, de l'alumine et un oxyde des métaux alcalins ou alcalino-terreux. Nous avons mis au point une méthode permettant de préparer facilement le bore et un grand nombre de borures métalliques.

Nous exposons dans la présente Note les résultats obtenus en réduisant, dans les conditions habituelles des réactions aluminothermiques, des mélanges contenant des proportions très variables en anhydride borique et en oxyde de calcium. Nous allons montrer comment varie la solubilité des scories et indiquer la composition et la nature des produits borés recueillis.

Dans une prochaine Note, nous envisagerons la réduction des mélanges contenant un oxyde supplémentaire dont le métal est susceptible de s'allier ou de se combiner au bore. Nous montrerons également qu'il est possible d'obtenir des scories parfaitement solubles en remplaçant l'oxyde de calcium par les oxydes de baryum ou de sodium.

L'anhydride borique, l'aluminium et l'oxyde de calcium, passant au tamis 100, sont soigneusement mélangés et jetés par fractions successives dans des creusets préchauffés à 1000° environ afin que la réaction puisse se déclencher aisément. Quand celle-ci est achevée, la température est maintenue durant 15 mn environ entre 1400 et 1500°, pour compléter la scorification de l'alumine. Après refroidissement, la masse est broyée finement et traitée à chaud, à plusieurs reprises, par de l'acide chlorhydrique à 25 % et par de l'acide concentré jusqu'à épuisement complet des matières solubles. Le produit résiduel renferme, d'une part du borure de calcium ou des sous-oxydes de bore et, d'autre part, la fraction de scorie qui a résisté au traitement décrit ci-dessus. Celle-ci est constituée essentiellement par de l'alumine non combinée.

Dans les 42 essais effectués, les mélanges réactionnels contiennent 1 à 4 moles d'anhydride borique, 2 at.-g d'aluminium et 1 à 3 moles d'oxyde de calcium. Connaissant les poids des produits borés obtenus et leurs pourcentages en bore et en calcium, il nous a été possible de déterminer les quantités d'anhydride borique et d'oxyde de calcium effectivement réduites et de calculer les compositions exactes des scories correspondantes. Celles-ci contiennent 9,1 à 52,2 moles % d'anhydride borique, 13,4 à 47,0 moles % d'alumine et 29,2 à 53,1 moles % de chaux.

En comparant la solubilité de toutes les scories qui renferment sensiblement, en composition centésimale, le même nombre de moles d'oxyde de calcium, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

Si ce nombre est inférieur à 40 %, la solubilité croît avec les rapports molaires  $B_2O_3/Al_2O_3$  existant dans ces scories.

Si ce nombre est compris entre 40 et 53,1 % la solubilité des scories diminue tout d'abord, passe par un minimum pour croître ensuite continuellement quand les rapports  $B_2O_3/Al_2O_3$  augmentent.

Les exemples suivants sont significatifs :

N° des essais.	Composition des scories (moles %).	Rapports $B_2O_3/Al_2O_3$ .	Insolubles analytiques (%).
1.....	9,14 $B_2O_3$ /42,06 $Al_2O_3$ /48,80 CaO	0,218	1,10
2.....	20,92 » /30,53 » /48,55 »	0,685	6,53
3.....	31,97 » /19,50 » /48,53 »	1,640	0,22
4.....	38,58 » /32,15 » /29,27 »	1,200	72,96
5.....	43,44 » /26,80 » /29,76 »	1,620	24,37
6.....	50,58 » /19,53 » /29,94 »	2,590	4,30

Ces variations sensibles de la solubilité sont explicables par le caractère amphotère de l'alumine. Dans les scories riches en anhydride borique, celle-ci fonctionne comme oxyde basique et perd alors ses propriétés habituelles d'insolubilité.

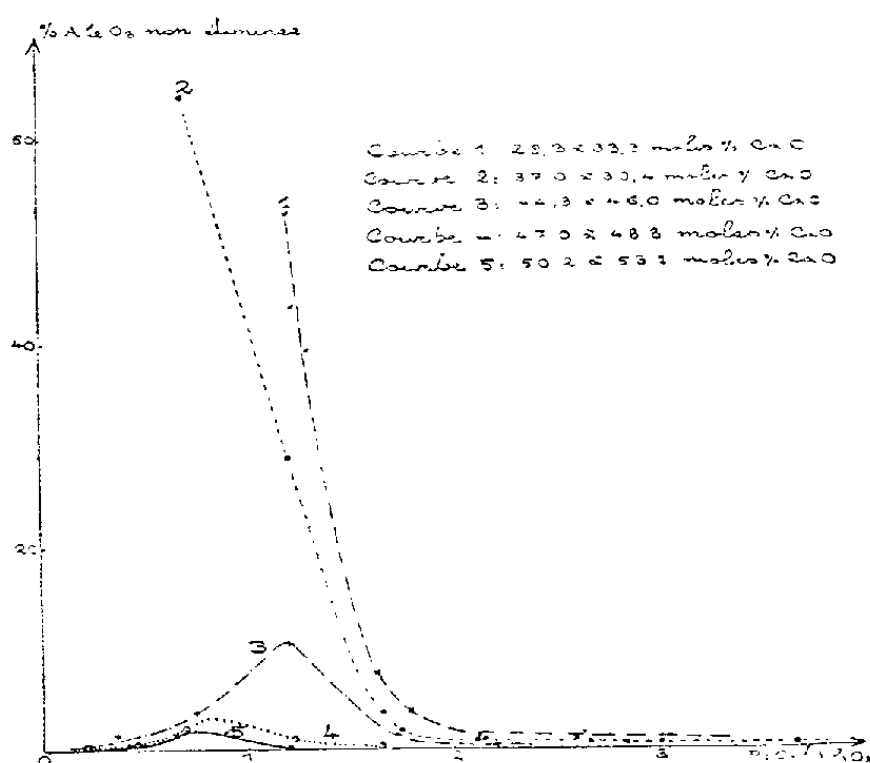


Fig. 1. — Variation de la solubilité des scories.

Dans la figure 1 nous portons en ordonnées les pourcentages d'alumine non éliminée ainsi définis :

$$\frac{\text{poids d'alumine subsistant après le traitement à l'acide chlorhydrique}}{\text{poids d'alumine correspondant à l'aluminium utilisé.}} \times 100.$$

Nos résultats expérimentaux et les valeurs obtenues par extrapolation des courbes ci-dessus nous permettent de tracer sur le diagramme ternaire  $B_2O_3-Al_2O_3-CaO$  une région délimitée par les points C, n, d, e, f, g, h, i, j, k, l, a, m où les scories possèdent une solubilité quasi totale.



La zone hachurée est la plus intéressante au point de vue pratique, car elle permet d'économiser au maximum les matières premières.

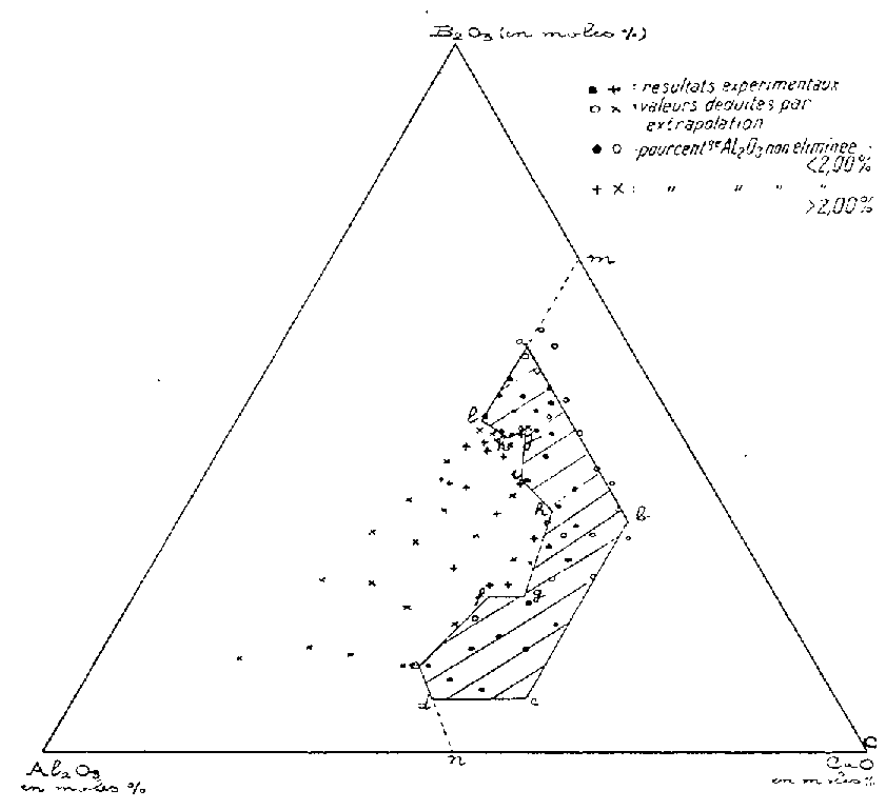


Fig. 2. — Diagramme de solubilité des scories B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO.

Les produits borés préparés titrent de 38,27 à 0,23 % de calcium. Les teneurs en bore évoluent en sens inverse passant de 58,00 à 79,17 %. Les produits riches en bore et pauvres en calcium renferment toujours de l'oxygène. La variété des résultats obtenus est illustrée par les exemples suivants :

N° des essais.....	7.	8.	9.
Composition charge.....	2,5 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2 Al/ 2,8 CaO	2,5 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2 Al/ 2,35 CaO	4 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2 Al/ 2 CaO
Composition scorie.....	1,64 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 2,50 CaO	2,66 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 2,18 CaO	2 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 2 CaO
Analyses :			
Insoluble ( % ).....	0,22	2,03	2,22
Si ( % ).....	0,18	0,22	0,14
Fe » .....	1,03	0,88	0,92
Al » .....	Traces	0,20	2,07
B » .....	60,50	61,91	79,17
Ca » .....	38,10	24,12	0,35
Examen cristallographique..	B <sub>6</sub> Ca	B <sub>6</sub> Ca + sous-oxydes de bore	Sous-oxyde de bore
Rendement ( % ).....	92,60	86,80	95,20

Le rendement est calculé d'après l'aluminium réellement utilisé au cours de la réduction. Nous sommes en présence, soit de borure de calcium, soit de sous-oxydes de bore, soit de mélanges de ces composés.

La teneur en calcium dépend des concentrations respectives de l'anhydride borique et de l'oxyde de calcium contenus dans les mélanges réactionnels. Elle dépend également de la composition et de l'acidité des scories correspondantes. Faute de connaître le diagramme d'équilibre du système ternaire  $B_2O_3-Al_2O_3-CaO$  et de pouvoir calculer exactement les

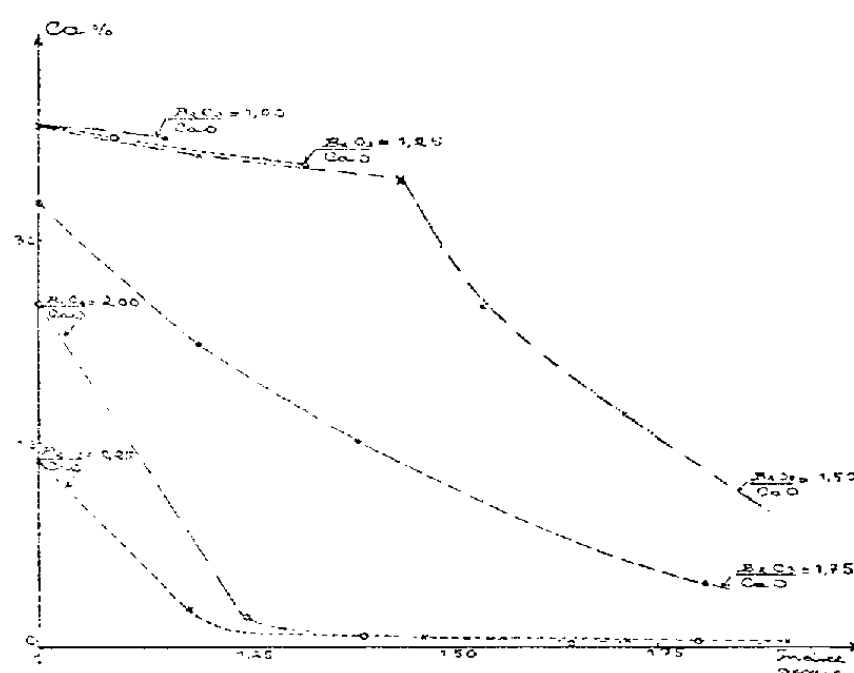


Fig. 3. — Variation de la teneur en calcium des produits borés.

activités respectives des divers constituants des scories nous avons, dans la figure 3, caractérisé celles-ci en utilisant simplement l'ancienne notion d'indice de laitier.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) W. J. KROLL, *Z. anorg. Chem.*, 102, 1918, p. 4.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 123, 1897, p. 629.

(<sup>3</sup>) Brevets allemands n° 142 871, 1902 et n° 179 439, 1904.

(<sup>4</sup>) Brevet français n° 405 131, décembre 1909.

(École Nationale supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie, Grenoble.)

PHYSIOLOGIE. — *L'hypothermie d'origine physique (sèche ou mouillée) et l'hypothermie par chlorpromazine dans leurs rapports avec la température et l'indice chronologique vestibulaire.* Note (\*) de M. **GEORGES MOURIQUAND**, M<sup>me</sup> **VIOLETTE EDEL** et M<sup>lle</sup> **RENÉE CHIGHIZOLA**.

Dans les Notes précédentes nous avons signalé soit dans l'hibernation artificielle (<sup>1</sup>) (physique), soit dans le surchauffage (<sup>2</sup>) du Rat et du Pigeon un parallélisme étroit de leur action sur l'évolution thermique et l'évolution de l'indice chronologique vestibulaire (L. Lapique) ou chronaxie vestibulaire (C. V.) (de G. Bourguignon).

Dans tous nos cas, l'abaissement thermique ou l'élévation thermique se sont accompagnés parallèlement d'un abaissement ou d'une élévation de la C. V., la prédominance de l'abaissement ou de l'élévation était généralement plus marquée pour la C. V. que pour la T, mais toujours dans le sens de celle-ci.

En ne retenant ici que les indications fournies par l'hibernation artificielle signalons que ce parallélisme a été observé aussi bien chez les rats que chez les pigeons soumis à l'hibernation sèche et à l'hibernation mouillée.

Les rats ou pigeons soumis à l'hibernation sèche (à  $-17^{\circ}$  hygrométrie 40) n'ont pas atteint le stade poikilothermique. Il fut plus affirmé encore dans l'hibernation « humide » par bain glacé chez le rat résistant à l'hibernation « sèche » (où la chute thermique fut au-dessous de  $20^{\circ}$  (venue de  $38^{\circ}$ ) et la chute C. V. à 05 (venant de 105) : donc stade poikilothermique atteint avec mort fréquente.

Chez le pigeon gravement choqué (5 morts sur 10) par le bain glacé le même type de parallélisme fut observé (T et C. V.).

L'action abaissante de l'hypothermie a été envisagée par P. Chauchard et H. Mazoué<sup>(5)</sup> en ce qui concerne son action sur la chronaxie neuromusculaire (action périphérique).

En raison de l'action hypothermisante de la chlorpromazine nous nous sommes demandés s'il existait (comme pour les hibernations sèche ou mouillée) un parallélisme étroit entre son action sur la température et la C. V.).

Or nous avons observé aussi bien chez le pigeon que chez le rat que non seulement ce parallélisme n'existe pas mais qu'il y a inversion totale entre la température et la C. V. dans l'action par la chlorpromazine.

Rappelons que dans une Note antérieure<sup>(6)</sup> nous avons signalé l'action fortement élevatrice de la C. V. par la chlorpromazine (largactil).

Au cours de nouvelles expériences nous avons apprécié à la fois l'action de la chlorpromazine sur la température et la C. V.

Les exemples suivants montrent leur inversion chez le Rat et le Pigeon.

*Rat* (2 mai 1957), X mg (oral) de chlorpromazine.

T : départ,  $39^{\circ}$ ; chute progressive à  $36^{\circ}$  (après 50 mn et  $36^{\circ},4$  après 120 mn).

C. V. : départ, 10  $\sigma$ ; montée progressive à 14  $\sigma$  à 50 mn et à 17  $\sigma$  (en 1 h 20).

*Rat* (110 g, 2 mai 1957), V mg (oral) de chlorpromazine.

T : départ,  $36^{\circ},3$ , en 5 mn chute à  $35^{\circ},5$ ,  $36^{\circ},1$  (à 25 mn).

C. V. : départ, 10  $\sigma$ ; 15 mn, 11  $\sigma$ ; 50 mn, 12  $\sigma$ ; + 60 mn, 12  $\sigma$ .

La dissociation température C. V. est en général d'autant plus affirmée que la dose est plus forte.

*Rat* (160 g, 28 mai 1957), injection intramusculaire de V mg (sommolence assez accentuée).

T : départ, 36°,1; après 20 mn, 34°,8; + 35 mn, 33°,2; + 50 mn, 32°,1; + 60 mn, 33°,5.

C. V. : départ, 10  $\sigma$ ; après 35 mn, 12  $\sigma$ ; après 50 mn et 60 mn, 14  $\sigma$ .

*Rat* (180 g, 4 juin 1957), injection intramusculaire de V mg.

T : départ, 38°,5; + 25 mn, 36°,8; + 40 mn, 35°,8; + 60 mn, 34°,5; + 2 h 5 mn, 33°,6; + 3 h, 32°,1; + 24 h, 38°,5.

C. V. : départ, 8  $\sigma$ ; + 5 mn, 3  $\sigma$ ; + 25 mn, 9  $\sigma$ ; + 35 mn, 10  $\sigma$ ; + 50 mn et 60 mn, 12  $\sigma$ ; + 2 h 5 mn, 12  $\sigma$ .

#### PIGEONS. — Exemples :

*Pigeon* 300 g : XX mg de chlorpromazine (oral).

T : départ, 41°,2; chute à 38°,7 à 60 mn.

C. V. : départ, 10  $\sigma$ ; élévation à 16  $\sigma$  en 60 mn et à 17  $\sigma$  à 65 mn.

*Pigeon* 345 g : X mg puis V mg (oral).

T : départ, 41°; abaissement à 40° (après 4 h).

C. V. : élévation par X mg puis V mg (3<sup>e</sup> jour) à 16  $\sigma$  (40°).

*Pigeon* n° 60 : injection intramusculaire de 12,5 mg de chlorpromazine.

T : départ, 42°,2; + 5 mn, 41°,8; + 25 mn, 40°,5; + 35 mn, 40°; 60 mn, 40°; + 120 mn, 40°; + 180 mn, 40°; + 24 h, 42°.

C. V. : départ, 10  $\sigma$ ; + 5 mn, 2  $\sigma$  [abaissement (id. rat) par choc primordial comme dans l'injection de chlorhydrate de thiamine]; + 15 mn, 5  $\sigma$ ; + 25 mn, 7  $\sigma$ ; + 35 mn, 11  $\sigma$  (à ce moment sortant de la période de choc apparaît le pouvoir élévateur de la chlorpromazine (*cf.* chlorhydrate de thiamine); + 40 mn, 13  $\sigma$ ; + 45 mn, 16  $\sigma$ ; *id.* 50 et 60 mn.

*Pigeon* : injection intramusculaire de 8,3 mg de chlorpromazine.

T : départ, 42°; + 45 mn, 41°,3; + 60 mn, 41°,2.

C. V. : départ, 9  $\sigma$ ; 15 mn, 8  $\sigma$ ; 45 mn, 11  $\sigma$ ; 60 mn, 12  $\sigma$ ; *id.* 65 mn (une dose moins forte entraîne un moindre écart T et C. V. avec moindre choc initial).

*Pigeon* 310 g (1<sup>er</sup> juin 1957) : injection intramusculaire de 12,25 mg.

T : départ, + 41°,7; + 30 mn, 40°,3; + 60 mn, 39°,9; + 2 h 30, 37°,4.

C. V. : départ, 9  $\sigma$ ; 3 mn, 5  $\sigma$ ; 15 mn, 7  $\sigma$ ; 20 mn, 10  $\sigma$ ; 30 mn, 12  $\sigma$ ; 60 mn, 14  $\sigma$ ; 2 h 30, 14  $\sigma$  (trouvé mort le 3 juin 1957).

*Pigeon* 345 g (4 juin 1957) : injection intramusculaire de 12 mg de chlorpromazine.

T : départ, 42°,2; + 8 mn, 42°,1; + 25 mn, 41°; + 30 mn, 41°,5; + 40 mn, 41°,7; + 50 mn, 41°,5; + 2 h, 41°,2; + 3 h, 41°,4; + 24 h, 42°.

C. V. : départ, 10  $\sigma$ ; + 8 mn, 7  $\sigma$ ; + 25 mn, 12  $\sigma$ ; + 40 mn, 14  $\sigma$ ; + 50 mn, 14  $\sigma$ ; + 2 h, 14  $\sigma$  (va bien).

*En résumé*, contrairement à ce qui est observé dans l'hibernation d'origine physique (froids sec ou mouillé) qui entraîne chez le Rat et le Pigeon régulièrement un abaissement parallèle de la température et de la C. V. la chlorpromazine dissocie ce parallélisme, son action thermique abaissante s'accompagnant d'une élévation de la C. V.

On peut conclure que les deux hypothermies obtenues par ces deux techniques différentes (physique et pharmacodynamique) ne sont pas

exactement de même ordre en ce qui concerne au moins leur action sur les centres nerveux (formation réticulaire ou autres) contrôlant la température et la C. V.

Cette distinction d'action dérivant d'autres techniques a été envisagée par divers auteurs, notamment J. Giaja <sup>(1)</sup>, M. Tanche <sup>(8)</sup> et O. Benoit <sup>(9)</sup>, etc.

Nos recherches en cours indiquent que l'hydergine entraîne comme la chlorpromazine la dissociation température C. V.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

<sup>(1)</sup> G. MOURIQUAND, V. EDEL et R. CHIGHIZOLA, *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 284.

<sup>(2)</sup> G. MOURIQUAND, V. EDEL et R. CHIGHIZOLA, *Soc. Biol.*, Lyon, 21 janvier 1957; *C. R. Biologie*, 151, p. 124.

<sup>(3)</sup> G. MOURIQUAND, V. EDEL et R. CHIGHIZOLA, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2214.

<sup>(4)</sup> G. MOURIQUAND, V. EDEL et R. CHIGHIZOLA, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2757.

<sup>(5)</sup> *C. R. Soc. Biol.*, Paris, 1954, 73, p. 148.

<sup>(6)</sup> G. MOURIQUAND, V. EDEL et R. CHIGHIZOLA, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 844.

<sup>(7)</sup> J. GIAJA, *Revue de Pathologie Générale et Comparée*, n° 668, mai 1955, p. 700.

<sup>(8)</sup> M. TANCHE, *La chlorpromazine dans le choc traumatique et l'hypothermie expérimentale*, Thèse, Lyon, 1955 (Prof. Hermann).

<sup>(9)</sup> O. BENOIT, *Contribution à l'étude des effets de l'hypothermie sur quelques structures cérébrales*, Thèse, Lyon, 1956 (Prof. Hermann).

### DÉSIGNATIONS.

M. ROBERT COURRIER est désigné pour représenter l'Académie au **TROISIÈME CONGRÈS DE L'ASSOCIATION SCIENTIFIQUE DES PAYS DE L'Océan Indien**, devant se tenir à l'Institut de recherche scientifique de Madagascar, à Tananarive du 24 octobre au 2 novembre prochain.

### CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

- 1° *Évolution et Nutrition*, par MAURICE ROSE et PIERRE JORES D'ARCES;
- 2° *Les caractères des organismes vivants*, par MAURICE ROSE, in *Collection de La Science vivante*, dirigée par M. RENÉ AUDUBERT;
- 3° *Steroid Homeostasis hypophysis and tumorigenesis*, par ALEXANDER LIPSCHUTZ;
- 4° *Anuario do Observatorio de S. Paulo*, 1957;
- 5° *Checklist of the coleopterous insects of Mexico, Central America, the West Indies, and South America. Part 6*, par RICHARD E. BLACKWELDER.

ALGÈBRE. — *Sur les bornes des valeurs caractéristiques de certains produits des matrices et des matrices définies positives.* Note (\*) de M. **MOHAMMAD ISHAQ**, présentée par M. Gaston Julia.

Étant donné  $m$  matrices carrées  $A, B, \dots, K$ , à éléments appartenant au corps des nombres complexes, et un polynôme  $f(y) = y^n + c_1 y^{n-1} + \dots + c_{n-1} y + c_n$  ( $c_n \neq 0$ ), dont les coefficients  $c_i$  sont réels ou complexes, nous obtenons les bornes supérieures et inférieures des valeurs caractéristiques de  $f(A) f(B) \dots f(K)$ . Nous établissons plusieurs inégalités entre les valeurs caractéristiques des matrices définies positives.

1. Nous nous proposons d'étudier le problème suivant :

Étant donné  $m$  matrices carrées  $A = (a_{ij}), B = (b_{ij}), \dots, K = (k_{ij})$ , toutes d'ordre  $n$ , à éléments appartenant au corps des nombres complexes  $\mathcal{F}$ , et un polynôme

$$f(y) = y^n + c_1 y^{n-1} + c_2 y^{n-2} + \dots + c_{n-1} y + c_n \quad (c_n \neq 0)$$

dont les coefficients  $c_i$  sont réels ou complexes, que peut-on dire des valeurs caractéristiques du produit des matrices  $f(A) f(B) \dots f(K)$ ?

Dans ce qui suit, nous donnons les bornes supérieures et inférieures des valeurs caractéristiques du produit des matrices en terme des maxima des sommes des modules des éléments dans chaque ligne et dans chaque colonne des matrices individuelles.

Désignons les éléments du polynôme matriciel  $f(A)$  par  $a_{ij}^{(f)}$  et supposons qu'ils appartiennent à  $\mathcal{F}$ . Posons

$$\alpha_i^{(f)} = \sum_{j=1}^n |a_{ij}^{(f)}|, \quad \theta_j^{(f)} = \sum_{i=1}^n |a_{ij}^{(f)}|, \quad \alpha'_i = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n |a_{ik}^{(f)}|, \quad \theta'_j = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n |a_{kj}^{(f)}| \quad (k, p = 1, 2, \dots, n),$$

$$\alpha^{(f)} = \max_{1 \leq i \leq n} (\alpha_i^{(f)}), \quad \theta^{(f)} = \max_{1 \leq j \leq n} (\theta_j^{(f)}), \quad \alpha' = \max_{1 \leq i \leq n} (\alpha'_i), \quad \theta' = \max_{1 \leq j \leq n} (\theta'_j),$$

et définissons  $(\beta_i^{(f)}, \beta^{(f)}, \varphi_j^{(f)}, \varphi^{(f)}, \beta'_i, \beta', \varphi'_j, \varphi')$  et  $(\gamma_i^{(f)}, \gamma^{(f)}, \psi_j^{(f)}, \psi^{(f)}, \gamma'_i, \gamma', \psi'_j, \psi')$  d'une façon analogue pour les matrices  $f(B)$  et  $f(C)$ .

Nous énonçons les théorèmes suivants <sup>(1)</sup> pour le produit  $f(A) f(B) f(C)$ . Le même raisonnement s'applique au produit  $f(A) f(B) \dots f(K)$ .

**THÉORÈME 1.** — Soit  $\omega$  une valeur caractéristique de  $f(A) f(B) f(C)$ ;  $\alpha, \beta, \gamma, \theta, \varphi, \psi$  ayant la signification indiquée plus haut; on a

$$|\omega| \leq \min(\alpha^{(f)} \beta^{(f)} \gamma^{(f)}, \theta^{(f)} \varphi^{(f)} \psi^{(f)}).$$

*Remarque.* — Les théorèmes classiques de Frobenius <sup>(2)</sup>, Browne <sup>(3)</sup>, Farnell <sup>(4)</sup> et A. Brauer <sup>(5)</sup> s'obtiennent comme des cas particuliers du théorème 1. Le théorème précédent s'applique aux matrices stochastiques. Nous

donnons aussi une démonstration simple du théorème de Farnell en nous appuyant sur le théorème 1.

2. Nous améliorons le théorème 1 sous la forme suivante :

**THÉOREME 2.** — Soient  $\overset{(f)}{P}_s, \overset{(f)}{Q}_s$  respectivement les maxima des sommes des modules des éléments dans chaque ligne et dans chaque colonne de  $\{f(A)f(B)f(C)\}^{2s}$  où  $s$  est un entier positif.  $\omega$  étant une valeur caractéristique de  $f(A)f(B)f(C)$ , on a

$$|\omega| \leq \min \left\{ \left( \overset{(f)}{P}_s \right)^{\frac{1}{2s}}, \left( \overset{(f)}{Q}_s \right)^{\frac{1}{2s}} \right\}.$$

*Remarque.* — Il est à noter que le théorème 2 donne une meilleure borne supérieure de  $\omega$  que celle donnée par le théorème 1. On a, en effet

$$\begin{aligned} \overset{(f)}{\alpha} \overset{(f)}{\beta} \overset{(f)}{\gamma} &\geq \left( \overset{(f)}{P}_1 \right)^{\frac{1}{2}} \geq \left( \overset{(f)}{P}_2 \right)^{\frac{1}{2^2}} \geq \dots \geq \left( \overset{(f)}{P}_s \right)^{\frac{1}{2^s}} \geq |\omega|, \\ \overset{(f)}{\theta} \overset{(f)}{\varphi} \overset{(f)}{\psi} &\geq \left( \overset{(f)}{Q}_1 \right)^{\frac{1}{2}} \geq \left( \overset{(f)}{Q}_2 \right)^{\frac{1}{2^2}} \geq \dots \geq \left( \overset{(f)}{Q}_s \right)^{\frac{1}{2^s}} \geq |\omega|. \end{aligned}$$

Nous obtenons une borne inférieure des valeurs caractéristiques de  $f(A)f(B)f(C)$  sous la forme suivante :

**THÉOREME 3.** — Soit  $\omega$  une valeur caractéristique de  $U = f(A)f(B)f(C)$  et supposons  $|u_{ii}| - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n |u_{ij}| > 0$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ).  $\overset{(f)}{\alpha}, \overset{(f)}{\beta}, \overset{(f)}{\gamma}, \overset{(f)}{\alpha'}, \overset{(f)}{\beta'}, \overset{(f)}{\gamma'}, \overset{(f)}{\theta}, \overset{(f)}{\varphi}, \overset{(f)}{\psi}, \overset{(f)}{\theta'}, \overset{(f)}{\varphi'}, \overset{(f)}{\psi'}$  ayant la signification usuelle,  $\omega$  satisfait aux inégalités

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} |\omega| &\geq \sum_{i,j=1}^n |a_{ki} \overset{(f)}{b}_{ij} \overset{(f)}{c}_{jk}| - \overset{(f)}{\alpha} \overset{(f)}{\beta} \overset{(f)}{\gamma'}, & |\omega| &\geq \sum_{i,j=1}^n |b_{li} \overset{(f)}{c}_{ij} \overset{(f)}{a}_{jl}| - \overset{(f)}{\beta} \overset{(f)}{\gamma} \overset{(f)}{\alpha'}, \\ |\omega| &\geq \sum_{i,j=1}^n |c_{mi} \overset{(f)}{a}_{ij} \overset{(f)}{b}_{jm}| - \overset{(f)}{\gamma} \overset{(f)}{\alpha} \overset{(f)}{\beta'}, & |\omega| &\geq \sum_{i,j=1}^n |a_{pi} \overset{(f)}{b}_{ij} \overset{(f)}{c}_{jp}| - \overset{(f)}{\theta'} \overset{(f)}{\varphi} \overset{(f)}{\psi}, \\ |\omega| &\geq \sum_{i,j=1}^n |b_{qi} \overset{(f)}{c}_{ij} \overset{(f)}{a}_{jq}| - \overset{(f)}{\varphi'} \overset{(f)}{\psi} \overset{(f)}{\theta}, & |\omega| &\geq \sum_{i,j=1}^n |c_{ri} \overset{(f)}{a}_{ij} \overset{(f)}{b}_{jr}| - \overset{(f)}{\psi'} \overset{(f)}{\theta} \overset{(f)}{\varphi}, \end{aligned} \right.$$

( $k, l, m, p, q, r = 1, 2, \dots, n$ ), donc à l'inégalité  $|\omega| \geq R$  où  $R$  est le maximum des seconds membres de (1).

Nous précisons aussi les bornes supérieures et inférieures des parties réelles et imaginaires des valeurs caractéristiques de  $f(A)f(B)f(C)$ .

3. Considérons  $m$  matrices carrées (réelles) définies positives <sup>(6)</sup>  $A, B, \dots, K$  toutes d'ordre  $n$  et soient  $\alpha_r, \beta_r, \dots, \lambda_r$  ( $r = 1, 2, \dots, n$ ) respectivement leurs valeurs caractéristiques. Posons  $V = AB \dots K$  et soient  $\mu_r$  ( $r = 1, 2, \dots, n$ ) les valeurs caractéristiques de  $V$ . Nous obtenons le théorème suivant :



THÉOREME 4. —  $A, B, \dots, K$  étant des matrices définies positives et  $V = AB \dots K$ , leurs valeurs caractéristiques satisfont aux inégalités

$$(2) \quad \mu_1 \mu_2 \dots \mu_n \leq \alpha_i \beta_i \dots \lambda_i \left[ \frac{\mathfrak{S}(A + B + \dots + K) - (\alpha_i + \beta_i + \dots + \lambda_i)}{n(n-1)} \right]^{n(n-1)},$$

$$(3) \quad \mu_1 \mu_2 \dots \mu_n \leq \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n \left[ \frac{\mathfrak{S}(B + C + \dots + K)}{n(n-1)} \right]^{n(n-1)},$$

$$(4) \quad \mu_1 \mu_2 \dots \mu_n \leq \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n \left[ \frac{\mathfrak{S}(A + B + \dots + J)}{n(n-1)} \right]^{n(n-1)},$$

où  $\mathfrak{S}(A)$  est la trace de la matrice  $A$ .

Remarque. — Si la matrice  $V$  est définie positive, les valeurs caractéristiques de  $A, B, \dots, K$  et  $V$  vérifient l'inégalité

$$(5) \quad (\alpha_1 \beta_1 \dots \lambda_1) \dots (\alpha_n \beta_n \dots \lambda_n) \leq \mu_i \left[ \frac{\mathfrak{S}(V) - \mu_i}{n-1} \right]^{n-1}.$$

4. Définissons  $M_t (t > 0)$  par les relations suivantes :

$$M_t \left( \frac{\alpha \beta \dots \lambda}{\alpha_i \beta_i \dots \lambda_i} \right) = \left[ \frac{\mathfrak{S}(A' + B' + \dots + K') - (\alpha'_i + \beta'_i + \dots + \lambda'_i)}{n(n-1)} \right]^{\frac{1}{t}},$$

$$M_t \left( \frac{\alpha}{\alpha_i} \right) = \left[ \frac{\mathfrak{S}(A') - \alpha'_i}{n-1} \right]^{\frac{1}{t}}.$$

Nous nous appuyons maintenant sur le lemme suivant <sup>(7)</sup> :

LEMME. —  $M_t(\alpha \beta \dots \lambda / \alpha_i \beta_i \dots \lambda_i) \leq M_{2t}(\alpha \beta \dots \lambda / \alpha_i \beta_i \dots \lambda_i) (t > 0)$ .

Il vient donc

$$(6) \quad M_1 \leq M_2 \leq M_{2^2} \leq \dots \leq M_{2^s},$$

où  $s$  est un entier positif. Nous omettons la quantité entre parenthèses qui peut être définie convenablement pour chaque suite (6).

En utilisant les relations (6), nous pouvons améliorer les inégalités (1), (2), (3), (4) et (5), nous obtenons, par exemple, les relations

$$\frac{\alpha_i \beta_i \dots \lambda_i}{\mu_1 \mu_2 \dots \mu_n} \geq \frac{1}{M_1^{n(n-1)} \left( \frac{\alpha \beta \dots \lambda}{\alpha_i \beta_i \dots \lambda_i} \right)} \geq \frac{1}{M_2^{n(n-1)} \left( \frac{\alpha \beta \dots \lambda}{\alpha_i \beta_i \dots \lambda_i} \right)} \geq \dots \geq \frac{1}{M_{2^s}^{n(n-1)} \left( \frac{\alpha \beta \dots \lambda}{\alpha_i \beta_i \dots \lambda_i} \right)},$$

$$\frac{\alpha_i}{|A|} \geq \frac{1}{M_1^{n-1} \left( \frac{\alpha}{\alpha_i} \right)} \geq \frac{1}{M_2^{n-1} \left( \frac{\alpha}{\alpha_i} \right)} \geq \dots \geq \frac{1}{M_{2^s}^{n-1} \left( \frac{\alpha}{\alpha_i} \right)},$$

la dernière relation définissant une borne supérieure pour le déterminant de la matrice  $A$ .

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(1) Pour les démonstrations des théorèmes énoncés, nous renvoyons le lecteur à notre Thèse : *Étude de quelques opérateurs et matrices remarquables et de leurs valeurs caractéristiques*, Faculté des Sciences de l'Université de Paris, 1957.

(<sup>2</sup>) *Sitzungsberichte der Kgl. Preussischen Akademie der Wissenschaften*, 1908, p. 471.

(<sup>3</sup>) *Bull. Amer. Math. Soc.*, 36, 1930, p. 705.

(<sup>4</sup>) *Bull. Amer. Math. Soc.*, 50, 1944, p. 789.

(<sup>5</sup>) *Duke Math. J.*, 13, 1946, p. 387.

(<sup>6</sup>) Nous employons les *matrices définies positives* au sens de TURNBULL et AITKEN, *Introduction to the theory of canonical matrices*, Glasgow, 1932, p. 90.

(<sup>7</sup>) HARDY, LITTLEWOOD et PÓLYA, *Inequalities*, Cambridge, 1952, p. 16.

(*Mathematico Department Lucknow University, Indes.*)

# ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur quelques propriétés de la fonction de Green.

Note (\*) de M. CAIUS JACOB, transmise par M. Henri Villat.

Les coefficients du développement en série de la fonction de Green  $G(M; P)$  d'un domaine  $\Omega$  multiplément connexe, au voisinage d'un point  $M$  à distance finie ou à l'infini, possèdent quelques propriétés remarquables en tant que fonctions du point  $P$ . Une généralisation de la formule de Poisson-Jensen en résulte.

1. Soit dans le plan  $z = x + iy$  le domaine  $\Omega$ , d'un seul tenant, dont la frontière  $C$  est formée par les courbes fermées simples  $C_1, \dots, C_p$  ( $p \geq 1$ ), sans points communs, à tangentes et courbures variant continûment. Le point  $z = \infty$  est par hypothèse intérieur à  $\Omega$ . Considérons deux fonctions harmoniques  $A(M)$ ,  $B(M)$ , régulières dans  $\Omega$ , à l'exception des points  $z = \infty$  et  $z = z_s$  ( $s = 1, 2, \dots, r$ ) au voisinage desquels on ait les développements

$$(1) \quad \begin{cases} A(M) + iA^*(M) = \alpha_0 + i\beta_0 + a \log z + \sum_{n=1}^{\infty} (\alpha_n - i\beta_n) z^n + \sum_{n=1}^{\infty} (\gamma_n + i\delta_n) z^{-n}, \\ B(M) + iB^*(M) = \alpha'_0 + i\beta'_0 + a' \log z + \sum_{n=1}^{\infty} (\alpha'_n - i\beta'_n) z^n + \sum_{n=1}^{\infty} (\gamma'_n + i\delta'_n) z^{-n}; \end{cases}$$

$$(2) \quad \begin{cases} A(M) + iA^*(M) = \alpha_{os} + i\beta_{os} + a_s \log(z - z_s) \\ \quad + \sum_{n=1}^{\infty} (\alpha_{ns} - i\beta_{ns}) (z - z_s)^n + \sum_{n=1}^{\infty} (\gamma_{ns} + i\delta_{ns}) (z - z_s)^{-n}, \\ B(M) + iB^*(M) = \alpha'_{os} + i\beta'_{os} + a'_s \log(z - z_s) \\ \quad + \sum_{n=1}^{\infty} (\alpha'_{ns} - i\beta'_{ns}) (z - z_s)^n + \sum_{n=1}^{\infty} (\gamma'_{ns} + i\delta'_{ns}) (z - z_s)^{-n} \end{cases}$$

( $s = 1, 2, \dots, r$ ),

avec  $a, a', a_s, a'_s$  réels.  $A^*(M)$  et  $B^*(M)$  désignent respectivement les conjuguées harmoniques de  $A(M)$  et  $B(M)$ .

Sous les hypothèses habituelles de comportement de  $A(M)$  et  $B(M)$  sur la frontière, on a alors la formule

$$(3) \quad \int_C \left( A \frac{dB}{dn} - B \frac{dA}{dn} \right) ds = T_{\infty} - \sum_{s=1}^r T_s,$$

avec

$$(4) \quad \begin{cases} T_{\infty} = 2\pi \left[ \alpha_0 \alpha' - \alpha'_0 \alpha - \sum_{n=1}^{\infty} n(\alpha_n \gamma'_n + \beta_n \delta'_n) + \sum_{n=1}^{\infty} n(\alpha'_n \gamma_n + \beta'_n \delta_n) \right], \\ T_s = 2\pi \left[ \alpha_{0s} \alpha'_s - \alpha'_{0s} \alpha_s - \sum_{n=1}^{\infty} n(\alpha_{ns} \gamma'_{ns} + \beta_{ns} \delta'_{ns}) + \sum_{n=1}^{\infty} n(\alpha'_{ns} \gamma_{ns} + \beta'_{ns} \delta_{ns}) \right]. \end{cases}$$

La relation (3) généralise la formule classique de Green.

2. Soit  $G(M; P)$  la fonction de Green de  $\Omega$ , relativement à  $P$ . Au voisinage du point à l'infini, on a le développement

$$(5) \quad G(M; P) = a_0(P) + \sum_{n=1}^{\infty} [a_n(P) \cos n\theta + b_n(P) \sin n\theta] r^{-n} \quad (z_M = r e^{i\theta}).$$

Désignons par  $u_j(M)$ , ( $j=1, 2, \dots, p$ ), les mesures harmoniques des contours  $C_j$  et considérons également le développement en série de  $u_j(M)$  au voisinage de  $z = \infty$  :

$$(6) \quad u_j(M) = u_j(\infty) + \sum_{n=1}^{\infty} [c_n^{(j)} \cos n\theta + d_n^{(j)} \sin n\theta] r^{-n}.$$

On a les propriétés suivantes : 1° les fonctions  $a_0(P)$ ,  $a_n(P)$ ,  $b_n(P)$ , ( $n=1, 2, \dots$ ) sont harmoniques et régulières dans  $\Omega$ , sauf pour  $z = \infty$  ; 2° les différences

$$a_0(P) - \log |z_P|, \quad a_n(P) - \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{n} z_P^n \right\}, \quad b_n(P) - \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{n} z_P^n \right\},$$

sont régulières à l'infini ; 3° les fonctions  $a_0(P)$ ,  $a_n(P)$ ,  $b_n(P)$  sont nulles sur  $C_j$  ; 4° les périodes des conjuguées harmoniques  $a_0^*(P)$ ,  $a_n^*(P)$ ,  $b_n^*(P)$ , des fonctions  $a_0(P)$ ,  $a_n(P)$ ,  $b_n(P)$ , autour de  $C_j$ , sont égales respectivement à  $2\pi u_j(\infty)$ ,  $2\pi c_n^{(j)}$ ,  $2\pi d_n^{(j)}$  ; 5° si la série  $\Sigma(\alpha_n - i\beta_n)z^n$  représente une fonction entière, alors

$$(7) \quad W(P) = \sum_{n=1}^{\infty} n[\alpha_n a_n(P) + \beta_n b_n(P)]$$

est une fonction harmonique régulière dans  $\Omega$ , sauf pour le point  $z = \infty$ , au voisinage duquel la différence

$$W(P) - \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} (\alpha_n - i\beta_n) z_P^n \right\}$$

est régulière.

3. Soit  $\Gamma(M; P) = G(M; P) + iH(M; P)$  la fonction de Green complexe ; au voisinage du point  $P_s$ , d'affixe  $z_s$ , une détermination quelconque de  $\Gamma(M; P)$  admet le développement en série

$$\Gamma(M; P) = \Gamma(P_s, P) + \sum_{n=1}^{\infty} [a_{ns}(P) - ib_{ns}(P)](z - z_s)^n,$$

avec

$$(8) \quad a_{ns}(P) - ib_{ns}(P) = \frac{1}{n!} \left\{ \frac{\partial^{n-1}}{\partial x_M^{n-1}} \left( \frac{\partial}{\partial x_M} - i \frac{\partial}{\partial y_M} \right) G(M; P) \right\}_{M=P_s}.$$

Posons

$$(9) \quad U_n(P; P_s) = n[\gamma_{ns}a_{ns}(P) + \delta_{ns}b_{ns}(P)],$$

$\gamma_{ns}$  et  $\delta_{ns}$  étant des nombres réels. On a les propriétés : 1°  $U_n(P; P_s)$  est harmonique et régulière dans  $\Omega$ , exception faite du point  $P_s$ ; 2° la différence

$$U_n(P; P_s) - \operatorname{Re} \left\{ \frac{\gamma_{ns} + i\delta_{ns}}{(z - z_s)^n} \right\}$$

est régulière au point  $P_s$ ; 3° pour  $Q \in C$ , on a  $U_n(Q; P_s) = 0$ ; 4° la période de  $V_n(P; P_s)$ , conjuguée harmonique de  $U_n(P; P_s)$ , relativement à  $C_j$  est égale à

$$K_{ns}^{(j)} = \frac{2\pi}{(n-1)!} \left\{ \frac{\partial^{n-1}}{\partial x^{n-1}} \left( \gamma_{ns} \frac{\partial}{\partial x} + \delta_{ns} \frac{\partial}{\partial y} \right) u_j(M) \right\}_{M=P_s};$$

5° si  $\sum_{n=1}^{\infty} (\gamma_{ns} + i\delta_{ns})(z - z_s)^{-n}$  représente une fonction entière en  $(z - z_s)^{-1}$ , alors la série

$$(10) \quad W_s(P) = \sum_{n=1}^{\infty} U_n(P; P_s)$$

est uniformément convergente dans  $\Omega$ , le point  $P_s$  étant exclu, et représente une fonction harmonique régulière, nulle sur  $C$ , telle en outre que la différence

$$W_s(P) - \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} (\gamma_{ns} + i\delta_{ns})(z - z_s)^{-n} \right\}$$

soit régulière au point  $P_s$ .

Les propriétés énoncées aux nos 2 et 3 découlent de (3) et des théorèmes de Harnack ainsi que de quelques résultats antérieurs <sup>(1)</sup>.

4. Soit  $U_0(P)$  la solution régulière du problème de Dirichlet relativement aux données continues  $\Phi(Q)$  pour  $Q \in C$ . La fonction

$$(11) \quad U(P) = U_0(P) + \alpha a_0(P) - \sum_{s=1}^r \alpha_s G(P; P_s) + W(P) + \sum_{s=1}^r W_s(P)$$

représente la solution du problème de Dirichlet relativement aux mêmes données  $\Phi(Q)$  sur la frontière, lorsque les singularités imposées à  $U(P)$  sont analogues à celles de  $A(M)$  dans (1) et (2), aux points  $z = \infty$  ou  $z = z_s$  ( $s = 1, 2, \dots, r$ ). La formule (11) constitue une généralisation de la formule de Poisson-Jensen.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(1) *J. Math. pures et appl.*, 9<sup>e</sup> série, 18, 1939, p. 363.

(Institutul de Matematica, Bucarest, Roumanie.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les courants polyharmoniques.*

Note (\*) de M. JEAN ELIANU, présentée par M. Paul Montel.

On démontre que, sur un espace de Riemann  $V$  possédant une structure différentiable d'ordre infini, tout courant polyharmonique dans un domaine  $D$  est égal à une forme polyharmonique dans  $D$ , analytique dans  $D$  si  $V$  est analytique, ou harmonique dans  $D$  si  $V$  est compact.

Considérons un espace de Riemann  $V$  à  $n$  dimensions ayant une structure  $C^\infty$ , dont le tenseur fondamental est aussi  $C^\infty$  et soient  $\mathcal{E}$ , l'espace vectoriel des formes différentielles extérieures  $\varphi$  à coefficients réels et qui sont  $C^\infty$  dans  $V$ ,  $\mathcal{O}$ , l'espace vectoriel des formes  $\varphi$  à support compact et  $\mathcal{O}'$ , le dual topologique de  $\mathcal{O}$  [cf. (2), p. 43].

Si  $T[\varphi]$  est un courant dans  $V$  et  $\Delta$ , l'opérateur harmonique correspondant au tenseur fondamental de  $V$ , nous dirons que le courant  $T$  est polyharmonique d'ordre  $m$  dans un domaine  $D$  de  $V$ , si l'on a  $\Delta^m T = 0$ , dans  $D$ . Pour  $m = 1$ , on obtient les courants harmoniques.

THÉORÈME I. — *Dans l'espace  $V$ , tout ensemble de courants  $T$  borné dans  $\mathcal{O}'$  et tel que l'ensemble des  $\Delta^m T$  soit borné dans  $\mathcal{E}$ , est formé par des formes  $C^\infty$  dont l'ensemble est borné dans  $\mathcal{E}$ .*

Le théorème précédent coïncide pour  $m = 1$  avec un théorème de M. G. de Rham [(2), p. 149]. Nous donnerons la démonstration par récurrence.

L'ensemble des courants  $T$  étant borné dans  $\mathcal{O}'$ , il en résulte que l'ensemble des courants  $T_1 = \Delta^{m-1} T$  sera aussi borné dans  $\mathcal{O}'$ , parce que l'opération  $\Delta$  est une application linéaire et continue de  $\mathcal{O}'$  sur lui-même, qui change toute partie bornée de  $\mathcal{O}'$  en une partie bornée de  $\mathcal{O}'$ . Mais par hypothèse, l'ensemble des courants  $\Delta T_1 = \Delta^m T$  est borné dans  $\mathcal{E}$  et, en vertu du théorème de M. G. de Rham, l'ensemble des courants  $T_1$  sera borné dans  $\mathcal{E}$ . En supposant vrai le théorème précédent pour  $m - 1$ , on en déduit que l'ensemble des courants  $T$  sera borné dans  $\mathcal{E}$ , ce qui signifie en premier lieu que  $T$  appartient à  $\mathcal{E}$ , donc le théorème sera aussi vrai pour  $m$ .

COROLLAIRE I. — *Un courant  $T$  de  $V$ , tel que  $\Delta^m T$  soit égal à une forme qui est  $C^\infty$  dans un domaine  $D$  de  $V$ , en particulier tout courant polyharmonique d'ordre  $m$  dans  $D$ , est égal à une forme qui est aussi  $C^\infty$  dans  $D$  (évidemment polyharmonique d'ordre  $m$  dans  $D$ ).*

Si l'espace  $V$  est analytique, on a la proposition suivante :

THÉORÈME II. — *Sur un espace  $V$  analytique, un courant  $T$  tel que  $\Delta^m T$  soit égal, dans un domaine  $D$ , à une forme analytique, est lui-même égal dans  $D$  à une forme analytique.*

En effet, si  $T_1 = \Delta^{m-1} T$ , en vertu de l'hypothèse,  $\Delta T_1$  sera égal dans  $D$  à une forme analytique et d'après un autre théorème de M. G. de Rham [(2), p. 177],

il en résulte que  $T_1$  sera lui-même égal à une forme analytique dans  $D$ . En répétant le raisonnement précédent, on en déduit que  $T$  sera égal dans  $D$  à une forme analytique.

COROLLAIRE II. — *Sur un espace  $V$  analytique, un courant polyharmonique d'ordre  $m$  dans un domaine  $D$ , est égal dans  $D$  à une forme analytique (polyharmonique d'ordre  $m$ ).*

Si l'espace  $V$  est compact, nous mentionnerons d'abord le lemme suivant <sup>(1)</sup> :

LEMME. — *Sur un espace  $V$  compact, toute forme polyharmonique d'ordre  $m$  dans un domaine  $D$  est également une forme harmonique dans  $D$ .*

Pour les courants, on a la proposition correspondante suivante :

THÉORÈME III. — *Sur un espace  $V$  compact, tout courant  $T$  polyharmonique d'ordre  $m$  dans un domaine  $D$ , est égal à une forme qui est  $C^\infty$  et harmonique dans  $D$ .*

En vertu du théorème I, le courant  $T$ , polyharmonique d'ordre  $m$  dans  $D$ , sera égal dans  $D$  à une forme qui est  $C^\infty$  et polyharmonique d'ordre  $m$  dans  $D$ , par conséquent, d'après le lemme précédent, il sera égal dans  $D$  à une forme qui est  $C^\infty$  et harmonique dans  $D$ , ce qui démontre le théorème III.

COROLLAIRE III. — *Si, sur un espace  $V$ , il y a un courant polyharmonique d'ordre  $m$  dans un domaine  $D$  qui n'est pas égal à une forme  $C^\infty$  et harmonique dans  $D$ , alors l'espace  $V$  n'est pas compact.*

Comme exemple, on peut mentionner l'espace euclidien, dans lequel peuvent exister des formes polyharmoniques dans  $D$  qui ne sont pas en même temps harmoniques dans  $D$  <sup>(1)</sup>.

On peut établir un résultat plus général, qui contient le théorème III comme cas particulier.

THÉORÈME IV. — *Sur un espace  $V$  compact, l'équation  $\Delta^m S = T$ , où  $S$  et  $T$  sont des courants, admet une solution  $S$ , si et seulement si,  $T$  est orthogonal à toutes les formes harmoniques.*

*Dans ce cas, elle admet une solution unique  $\Sigma$  orthogonale à toutes les formes harmoniques, qui est composante non harmonique commune à toutes ses solutions, de sorte qu'une solution quelconque est de la forme  $S = \Sigma + h$ ,  $h$  désignant une forme harmonique arbitraire.*

Remarquons d'abord que, si l'équation  $\Delta^m S = T$  admet une solution, en vertu du théorème III, toute autre solution se déduira de celle-ci par addition d'une forme harmonique arbitraire. De même, si l'équation considérée admet une solution, on aura les égalités scalaires

$$(T, h) = (\Delta^m S, h) = (\Delta^{m-1} S, \Delta h) = 0,$$

$h$  désignant une forme harmonique quelconque. Il est donc nécessaire que  $T$  soit orthogonal à toutes les formes harmoniques.

Cette condition est aussi suffisante. A cet effet, considérons les équations

$$\Delta S = S_1, \quad \Delta S_1 = S_2, \quad \dots, \quad \Delta S_{m-2} = S_{m-1}, \quad \Delta S_{m-1} = T.$$

D'après un théorème de G. de Rham [(<sup>2</sup>), p. 153], l'équation  $\Delta S_{m-1} = T$  est possible et, si  $\bar{S}_{m-1}$  est une de ses solutions, alors  $S_{m-1} = \bar{S}_{m-1} - H\bar{S}_{m-1}$ , où  $H\bar{S}_{m-1}$  désigne la composante harmonique de  $\bar{S}_{m-1}$ , sera aussi une solution qui est orthogonale à toutes les formes harmoniques. En choisissant  $S_{m-1}$  égale à cette dernière solution, l'équation  $\Delta S_{m-2} = S_{m-1}$  aura aussi une solution  $S_{m-2}$  orthogonale à toutes les formes harmoniques. En continuant ainsi, nous mettrons en évidence les courants  $S, S_1, S_2, \dots, S_{m-1}$ , qui sont orthogonaux à toutes les formes harmoniques et qui vérifient les équations précédentes. Si l'on désigne par  $\Sigma$  le courant  $S$ , on aura pour ce courant  $\Delta^m \Sigma = T$ , par conséquent, la condition que doit remplir  $T$  pour l'existence d'une solution de l'équation considérée est aussi suffisante.

Nous avons obtenu une solution  $\Sigma$  de l'équation  $\Delta^m S = T$ , qui est orthogonale à toutes les formes harmoniques. Cette solution est unique, parce que, s'il y en avait une autre  $\Sigma'$ , d'après la remarque initiale, on aurait  $\Sigma' = \Sigma + h$ , où  $h$  désigne une forme harmonique et nous en déduirions que  $(\Sigma', h) = (\Sigma + h, h) = (h, h) = 0$ , c'est-à-dire que  $h = 0$ ; par conséquent  $\Sigma' = \Sigma$ .

Si les courants considérés sont homogènes et de degré zéro, tous les résultats peuvent être énoncés dans le langage des distributions de L. Schwartz (<sup>3</sup>).

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) J. ELIANU, *Sur les formes différentielles polyharmoniques*, Communication faite au Congrès des Mathématiciens roumains, Bucarest, 1956 (sous presse).

(<sup>2</sup>) G. DE RHAM, *Variétés différentiables*, Paris, Hermann et C<sup>ie</sup>, 1955.

(<sup>3</sup>) *Théorie des distributions*, Paris, Hermann et C<sup>ie</sup>; I, 1950; II, 1951.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE DIRECTE. — *Sur une opposition de courbures asymétrique déduite du paratingent libre*. Note (\*) de M. JEAN MIRGUET, transmise par M. Georges Bouligand.

D'un sous-ensemble du paratingent de l'orthosurface (<sup>1</sup>), le paratingent libre, l'auteur a déjà présenté (<sup>2</sup>) les fécondes possibilités d'équivalence en matière de convexité; il en examine maintenant les effets à propos de l'opposition des courbures.

1. J'ai montré, dans un récent travail, les effets de convexité produits en un point M d'une orthosurface par des lois simples imposées à l'intersection du ptg non libre et de l'ensemble des plans totalement paratingents en M; par exemple, le vide de cette intersection, s'il a lieu partout, équivaut à la stricte convexité. Par le même instrument, je généralise ici la classique opposition symétrique des courbures, et mon champ d'étude, pour exposer aisément l'opposition asymétrique, se limitera aux orthosurfaces sur lesquelles toute demi-tg sans signe MD n'existera, que si l'intersection du demi-plan vertical de MD et de la surface se réduit, dans un voisinage non nul de M, au segment



rectiligne porté sur MD; ceci ne laisse que trois formes possibles pour la paratingente indifférente  $D_1MD_2$  : ou bien  $MD_1$  et  $MD_2$  ont des signes, mais contraires; ou bien, de  $MD_1$  et  $MD_2$ , l'une a un signe et l'autre est segmentaire; ou bien  $MD_1$  et  $MD_2$  sont, l'une et l'autre, segmentaires.

De plus, dans cette famille particulière de surfaces, et dans le but d'opérer en planéité du ptg, je ne considérerai que la classe restreinte des orthosurfaces U qui, en chacun de leurs points M, satisfont à la fois les deux conditions suivantes :

$\alpha$ . Le ptg non libre n'a pas d'élément intérieur, mais coupe chaque plan totalement paratingent en M en deux droites au moins.

$\beta$ . Il existe une paratingente libre, en M, qui n'est pas supérieure.

La condition  $\alpha$  ne permet pas d'élément intérieur dans le ctg, et elle exige que toute demi-tg soit portée par la frontière du cône  $C(M)$ , ouvert et convexe, extraparingent; des trois hypothèses possibles, qui en résultent, celle où le ctg serait une nappe de la frontière d'un  $C(M)$  strictement convexe, et celle où le ctg serait un demi-dièdre, univoque par rapport à la verticale de M, porté par la frontière d'un  $C(M)$  dièdre, sont impossibles, car elles comportent des plans totalement paratingents, d'appui strict pour le ctg respectif, qui, pour la première, ne contiennent aucune ptg<sup>ie</sup> non libre, et, pour la seconde, n'en contiennent qu'une, contrairement à la condition  $\alpha$ . Donc, en chaque point, une orthosurface U possède un plan tangent P continu; sur P, figurent : 1° d'après  $\beta$ , une ptg<sup>ie</sup>  $A_1MA_2$ , libre, donc ayant un signe, qu'on dira *positif*, mais non supérieure; 2° d'après  $\alpha$ , au moins deux ptg<sup>ies</sup> non libres, mais peut-être plus, voire une infinité. En désignant par  $\widehat{pMq}$ , le demi-angle ( $< \pi$ ) limité par  $\overrightarrow{Mp}$  et  $\overrightarrow{Mq}$ , on voit que, sur P, existe un demi-angle  $\widehat{\theta_2Mt_1}$ , auquel  $MA_1$  est intérieure, et qui ne contient, extrémités comprises, que des demi-tg positives; et un angle  $\widehat{t_2M\theta_1}$ , auquel  $MA_2$  est intérieure, et qui ne contient, extrémités comprises, que des demi-tg positives.

2. Pour atteindre notre but, il suffira d'examiner le cas où il existe sur P une ptg<sup>ie</sup> non libre  $B_1MB_2$  *positive* (comme  $A_1MA_2$ ); on conviendra que  $MB_1$  est intérieure à  $\widehat{t_1M\theta_1}$ ,  $MB_2$  intérieure à  $\widehat{\theta_2Mt_2}$ . Puisque  $B_1MB_2$  est positive, son défaut de liberté ne peut provenir que du fait qu'elle est limite de ptg<sup>ies</sup> non positives, ce qui n'aurait pas lieu si  $MB_1$  et  $MB_2$  n'étaient l'une et l'autre limites que de demi-tg positives; donc, par exemple,  $MB_1$  est limite de demi-tg non positives; donc, il existe, sur le demi-plan  $P_1$ , issu de  $A_1MA_2$  et contenant  $MB_1$ , une demi-tg  $M\delta$  non positive; ce n'est pas nuire à la généralité que de supposer  $M\delta$ , intérieure à  $\widehat{t_1MB_1}$ .

En considérant l'intersection  $\gamma$  de la surface par un plan vertical  $\varpi$ , parallèle à  $A_1MA_2$ , et tendant vers M, on voit que  $\gamma$  ne peut porter de triplets

alignés dont les trois éléments tendraient, pour  $\varpi \rightarrow M$ , simultanément vers  $M$ , sinon  $A_1MA_2$  serait supérieure. Il en résulte que  $\widehat{B_1M\theta_1}$  ne peut contenir que des demi-tg positives; et que  $\widehat{t_1MB_1}$  est divisé en deux :  $\widehat{t_1M\tau}$  qui ne contient, en son intérieur que des demi-tg positives, et  $\widehat{\tau MB_1}$ , auquel  $M\delta$  est intérieure, et qui ne contient que des demi-tg non positives; vu la nature segmentaire des indifférentes,  $\widehat{\tau MB_1}$  ne contient que deux segmentaires au plus et ce sont, au plus, ses limites et, puisque  $MB_1$  est positive,  $M\tau$  au plus est une indifférente.

Dans le demi-plan  $P_2$ , opposé à  $P_1$ , les hypothèses  $\alpha$  et  $\beta$ , après ce qui a été dit de  $P_1$ , n'exigent, ni ne défendent, la présence d'une non-positive; donc, avec le dispositif obligatoire, trouvé pour les demi-tg de  $P_1$ , est admissible, entre autres, un dispositif analogue sur  $P_2$ , c'est-à-dire que toute demi-tg de  $P_2$  sera positive, sauf celles intérieures à un demi-angle  $\widehat{TMB_2}$ , lesquelles seront négatives. Il faut alors sous-distinguer : Si les deux demi-angles  $\widehat{\tau MB_1}$  et  $\widehat{TMB_2}$  négatifs sont situés d'un même côté de  $B_1MB_2$ , les ptg<sup>tes</sup> non libres sont celles qui supportent les demi-tg non extérieures à  $\widehat{\tau MB_1} + \widehat{TMB_2}$ ; le ptg non libre est un continu auquel  $B_1MB_2$  est intérieure. Si, au contraire,  $\widehat{\tau MB_1}$  et  $\widehat{TMB_2}$  sont situés de part et d'autre de  $B_1MB_2$ , ne sont non libres que les ptg<sup>tes</sup> qui supportent une seule demi-tg intérieure à  $\widehat{\tau MB_1} + \widehat{TMB_2}$ , et, en plus  $B_1MB_2$ , le support de  $MT$  et le support de  $M\tau$ ; le ptg non libre est disjoint et comprend un continu et l'isolée  $B_1MB_2$ , auquel cas cette opposition asymétrique deviendrait l'opposition symétrique classique, pour l'égalité d'ouverture de  $\widehat{\tau MB_1}$  et  $\widehat{TMB_2}$  : ceci réduirait le ptg non libre à deux droites distinctes.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) G. BOULIGAND, *Introduction à la Géométrie infinitésimale directe*, Paris, 1932, p. 127-153.

(<sup>2</sup>) J. MIRGUET, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 402.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur l'indépendance asymptotique des variables aléatoires liées*. Note (\*) de M. HANS BÜHLMANN, présentée par M. Georges Darmon.

1. DÉFINITION ET CONDITIONS. — Nous considérons une double suite de variables aléatoires centrées aux espérances mathématiques

$$X_{11}; \quad X_{21}, X_{22}; \quad X_{31}, X_{32}; \quad \dots; \quad X_{n1}, X_{n2}, \dots, X_{nn}; \quad \dots$$

Soient  $F_{X_{n1}, X_{n2}, \dots, X_{nn}}(x_{n1}, x_{n2}, \dots, x_{nn})$  la fonction de distribution de la  $n^{\text{ième}}$  ligne et  $F_{X_{nk}}(x)$  la fonction de distribution de  $X_{nk}$ .

*Définition.* — Nous disons que la somme  $X_{nk}$  est asymptotiquement indépendante, si pour  $n \rightarrow \infty$  :

$$(A) \quad F_{X_{n1}+X_{n2}+\dots+X_{nn}}(x) - F_{X_{n1}}(x) \star F_{X_{n2}}(x) \star \dots \star F_{X_{nn}}(x) \rightarrow 0.$$

Si la suite  $F_{X_{n1}}(x) \star F_{X_{n2}}(x) \star \dots \star F_{X_{nn}}(x)$  est compacte au sens complet, alors, si  $f_Y$  est la fonction caractéristique de  $Y$ , la condition (A) est équivalente à la condition

$$(B) \quad f_{X_{n1}+X_{n2}+\dots+X_{nn}}(u) - f_{X_{n1}}(u) \cdot f_{X_{n2}}(u) \cdot \dots \cdot f_{X_{nn}}(u) \rightarrow 0.$$

*Conditions pour l'indépendance asymptotique des sommes.* — Dans son article *On Sets of Probability Laws and their Limit Distributions* M. Loève a donné les conditions suivantes pour l'indépendance asymptotique des sommes

$$(a) \quad \sum_{k=1}^n E \left| E \left( X_{nk} \mid \sum_{j=1}^{k-1} X_{nj} \right) \right| \rightarrow 0,$$

$$(b) \quad \sum_{k=1}^n E \left| E \left( X_{nk}^2 \mid \sum_{j=1}^{k-1} X_{nj} \right) - E(X_{nk}^2) \right| \rightarrow 0.$$

Si les  $X_{nk}$  satisfont à la condition de Liapounov :

$$(a) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^n E |X_{nk}|^{2+\delta} = 0 \quad \text{pour } \delta > 0,$$

ces conditions sont suffisantes mais non nécessaires. Quelle est donc la condition que l'on doit imposer de plus à la suite des  $X_{nk}$  pour que les conditions (a) et (b) soient aussi nécessaires? La réponse est comme suit : Soit  $(\beta)$  la condition suivante :  $(\beta)$ . Il existe un nombre réel  $u_0 \neq 0$ , un nombre réel  $a$ , un  $\varepsilon > 0$  et un indice  $N$  tel que, presque sûrement pour toutes les  $S_{n,k-1}$  pour lesquelles  $n \geq N$ ,

$$u + \varepsilon \leq u_0 S_{n,k-1} + \arg E \left( 1 - \frac{u_0^2}{2} E(X_{nk}^2) - \exp[iu_0 X_{nk}] \mid \sum_{j=1}^{k-1} X_{nj} = S_{n,k-1} \right) \leq u + \pi + \varepsilon.$$

**THÉORÈME.** — Dans le cas de Liapounov les conditions (a) et (b) sont nécessaires et suffisantes pour l'indépendance asymptotique des sommes pourvu que l'on ait  $(\beta)$ .

2. INTERPRÉTATION GÉOMÉTRIQUE. — Supposons que

$$E(\exp[iu S_{nn}]) = \prod_{k=1}^n E(\exp[iu X_{nk}]) > 0,$$

et soient

$$S_{nj} = \sum_{k=1}^j X_{nk}; \quad \varphi_{nj} = \prod_{k=1}^j \left[ 1 - \frac{u^2}{2} E(X_{nk}^2) \right].$$

On trouve que cette relation est équivalente à la condition suivante :

$$\sum_{j=1}^n \frac{\varphi_{nn}(u)}{\varphi_{nj}(u)} \int \exp[iux] E\left[1 - \frac{u^2}{2} E(X_{nj}^2) - \exp[iuX_{nj}] | S_{n,j-1} = x\right] dF_{S_{n,j-1}}(x) \rightarrow 0.$$

Si nous remplaçons  $E\left[1 - \frac{u^2}{2} E(X_{nj}^2) - \exp[iuX_{nj}] | S_{n,j-1} = x\right]$  par  $\varphi_{nj}(u, x) \exp[i\psi_{nj}(u, x)]$ , nous avons

$$\sum_{j=1}^n \int \exp[iux + i\psi_{nj}(u, x)] \varphi_{nj}(u, x) \frac{\varphi_{nn}(u)}{\varphi_{nj}(u)} dF_{S_{n,j-1}}(x) \rightarrow 0.$$

Considérons un  $u_0$  fixe ;

$$\exp[i\alpha_{nj}(x)] = \exp[iu_0x + i\psi_{nj}(u_0, x)]$$

est la coordonnée complexe d'un point sur le cercle-unité et

$$dG_{nj}(x) = \varphi_{nj}(u_0, x) \frac{\varphi_{nn}(u_0)}{\varphi_{nj}(u_0)} dF_{S_{n,j-1}}(x)$$

définit une distribution de masses positives sur le cercle-unité. La valeur réelle et la valeur imaginaire de l'intégrale  $\sum_j \int \exp[i\alpha_{nj}(x)] dG_{nj}(x)$  représentent donc les moments de la distribution des masses par rapport à l'axe imaginaire, respectivement réel. L'interprétation géométrique de la condition nécessaire et suffisante dans le cas de Liapounov s'énonce alors sous la forme suivante :

(I) Les moments de cette distribution de masses doivent tendre vers zéro si  $n$  tend vers l'infini.

La condition de M. Loève exige que  $\sum_{j=1}^n \int \varphi_{nj}(u_0, x) dF_{S_{n,j-1}}(x) \rightarrow 0$ . L'interprétation géométrique de cette condition est comme suit :

(II) La masse totale de la distribution des masses doit tendre vers zéro, si  $n$  tend vers l'infini.

Il est évident, que la condition (II) est équivalente à la condition (I) si toute la masse est concentrée sur un « strict » demi-cercle. La condition ( $\beta$ ) est la forme analytique de cette condition géométrique. A première vue il semble nécessaire d'imposer la condition ( $\beta$ ) pour chaque valeur de  $u$ . Mais les calculs montrent qu'il suffit de l'exiger seulement pour un  $u_0 \neq 0$ .

3. *Démonstration du théorème.* — Partons de la condition nécessaire et suffisante :

$$\sum_{j=1}^n \int \exp[iu_0x + i\psi_{nj}(u_0, x)] \varphi_{nj}(u_0, x) \frac{\varphi_{nn}(u_0)}{\varphi_{nj}(u_0)} dF_{S_{n,j-1}}(x) \rightarrow 0.$$

La condition ( $\beta$ ) et l'inégalité suivante :  $c \leq \varphi_{nn}(u_0) \leq \varphi_{nn}(u_0)/\varphi_{nj}(u_0) \leq 1$

pour  $n$  assez grand, impliquent que  $\sum_{j=1}^n \int \varphi_{nj}(u_0, x) dF_{S_{nj-1}}(x) \rightarrow 0$ . On trouve, en développant  $\exp[iu_0 X_{nk}]$  et en appliquant la condition de Liapounov :

$$\sum_{j=1}^n E \left| iu_0 E(X_{nj} | S_{n,j-1}) - \frac{u_0^2}{2} [E(X_{nj}^2 | S_{n,j-1}) - E(X_{nj}^2)] \right| \rightarrow 0.$$

Cette condition nous donne

$$|u_0| \sum_{j=1}^n E \left| E(X_{nj} | S_{n,j-1}) \right| \rightarrow 0 \quad \text{et} \quad \frac{u_0^2}{2} \sum_{j=1}^n E \left| E(X_{nj}^2 | S_{n,j-1}) - E(X_{nj}^2) \right| \rightarrow 0.$$

Puisque  $u_0 \neq 0$  par hypothèse, nous avons immédiatement

$$\sum_{k=1}^n E \left| E(X_{nk} | S_{n,k-1}) \right| \rightarrow 0, \quad \sum_{k=1}^n E \left| E(X_{nk}^2 | S_{n,k-1}) - E(X_{nk}^2) \right| \rightarrow 0.$$

Ces deux conditions sont exactement celles de M. Loève.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(*Statisticals Laboratory, University of California, Berkeley, California, U. S. A.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur le comportement asymptotique des chaînes de Markov.* Note (\*) de M. JACQUES NEVEU, transmise par M. Georges Darmon.

Nous étudions, en utilisant la théorie des espaces de Riesz (« lattices vectoriels »), le comportement asymptotique des chaînes de Markov (non nécessairement stationnaires) à un nombre fini d'états. Dans le cas stationnaire, nos résultats donnent une démonstration simple de la décomposition classique de l'espace des états en groupements cycliques.

Les résultats de cette Note constituent une application de la proposition suivante : *Tout espace de Riesz complètement réticulé (« lattice vectoriel complet ») de dimension finie  $N$  est isomorphe à l'espace euclidien  $R^N$  à  $N$  dimensions.* Cette proposition est un cas particulier du théorème de Stone-Kakutani : *Tout espace de Riesz complètement réticulé qui possède un élément-unité  $1$  ( $f \leq n 1$  pour un entier  $n$  suffisamment grand et dépendant de  $f$ , quel que soit  $f \geq 0$ ) est isomorphe à l'espace de Riesz  $C(S)$  des fonctions continues sur un compact stonien  $S$  (1).*

Si  $u = \{u(m); m = 1, 2, \dots, n\}$  est un vecteur de  $R_n$ , nous poserons  $|u| = \max |u(m)|$ . Nous désignerons par  $\mathcal{F}$  l'espace des suites  $f = \{f_i; i = 0, 1, 2, \dots\}$  de vecteurs ( $f_i \in R_n$ ) telles que  $\|f\| = \sup |f_i| < \infty$ . Nous noterons par  $1$  le vecteur de  $R_n$  de coordonnées-unités et par  $e$  l'élément-unité de  $\mathcal{F}$  :  $e = \{1, 1, \dots\}$ .

Nous noterons  $A$  (avec ou sans indice) une matrice de Markov  $n \times n$ , c'est-à-dire un endomorphisme positif sur  $R_n$  tel que  $A 1 = 1$ . Un processus de

Markov (non nécessairement stationnaire) est défini comme une suite de matrices de Markov  $n \times n$ ,  $A_i (i = 0, 1, 2, \dots)$ ; une fonction aléatoire de Markov  $\{X_i; i = 0, 1, 2, \dots\}$  est soumise aux lois de passage de ce processus si, quels que soient  $u \in R_n$  et  $i = 0, 1, 2, \dots$ , on a  $E[u(X_{i+1}) | X_i] = A_i u(X_i)$ .

Soit  $\mathcal{L}$  le sous-vectoriel de  $\mathcal{F}$  des suites (bornées) telles que

$$f_i = A_i f_{i+1} \quad (i = 0, 1, 2, \dots).$$

Le lemme suivant est fondamental :  $\mathcal{L}$  est un espace de Riesz complètement réticulé de dimension finie  $N$  et  $1 \leq N \leq n$ . L'opération  $\vee$  (« borne supérieure ») est définie sur  $\mathcal{L}$  par

$$\bigvee_{\alpha} f^{(\alpha)} = \sup_p K^p \left[ \sup_{\alpha} f^{(\alpha)} \right] = \lim_{p \rightarrow \infty} K^p \left[ \sup_{\alpha} f^{(\alpha)} \right],$$

où  $\sup_{\alpha} f^{(\alpha)}$  désigne la borne supérieure des  $f^{(\alpha)}$  dans l'espace  $\mathcal{F}$  et où l'opérateur  $K$  est défini sur  $\mathcal{F}$  par  $(Kf)_i = A_i f_{i+1}$ . On remarquera aussi que  $e \in \mathcal{L}$ . Le lemme précédent et la proposition citée au début impliquent l'existence d'un isomorphisme  $\theta$  des espaces de Riesz  $\mathcal{L}$  et  $R^N$ . Si  $1^{(s)}$  désigne le vecteur  $\left\{ \underbrace{0 \dots 0}_{s-1} \ 1 \ \underbrace{0 \dots 0}_{N-s} \right\}$  de  $R^N$ , nous poserons  $\eta^{(s)} = \theta[1^{(s)}] \in \mathcal{L}$  ( $s = 1, \dots, N$ ); on remarquera que  $e = \theta(1) = \sum \eta^{(s)}$ .

Si la fonction aléatoire  $\{X_i; i = 0, 1, 2, \dots\}$  est soumise aux lois de passage de  $\{A_i, i = 0, 1, 2, \dots\}$  et si  $f \in \mathcal{L}$ , la suite de variables aléatoires  $f_i(X_i)$  est une martingale. Il en résulte la convergence presque certaine de la suite des vecteurs aléatoires (à  $N$  dimensions) :  $\{\eta_i^{(s)}(X_i); s = 1, \dots, N\} \rightarrow Z$  dans  $R_N$ . De plus la loi de répartition de vecteur aléatoire limite  $Z$  est concentrée aux  $N$  points  $1^{(s)} (s = 1, \dots, N)$  et l'on a  $\Pr[Z = 1^{(s)} | X_i] = \eta_i^{(s)}(X_i)$ . Ce résultat peut être reformulé de la manière suivante. Désignons par  $E$  l'ensemble des suites  $\{x_i; i = 0, 1, 2, \dots\}$  où  $x_i \in \{1, \dots, n\}$  et par  $E^{(s)}$  le sous-ensemble de  $E$  des suites telles que  $\eta_i^{(s)}(x_i) \rightarrow 1 (i \rightarrow \infty)$ . Alors il résulte de ce qui précède que les ensembles  $E^{(s)}$  sont non vides et disjoints deux à deux et que

$$\Pr[(X_1, X_2, \dots) \in E^{(s)} | X_i] = \eta_i^{(s)}(X_i).$$

On remarquera que cela implique encore que

$$\Pr \left[ (X_1, X_2, \dots) \in \sum_s E^{(s)} | X_i \right] = 1.$$

*Application au cas stationnaire.* — Un processus de Markov est stationnaire si  $A_i = A (i = 0, 1, 2, \dots)$ . L'opérateur positif  $T$  défini sur  $\mathcal{L}$  par  $(Tf)_i = f_{i+1}$  admet un inverse positif :  $(T^{-1}f)_i = f_{i-1}$  si  $i \geq 1$ ,  $(T^{-1}f)_0 = Af_0$ ; il s'en suit que le sous-ensemble fini  $\{\eta^{(s)}; s = 1, \dots, N\}$  de  $\mathcal{L}$  est invariant par le groupe  $\{T^p; p = 0, \pm 1, \dots\}$ . Il est alors naturel de modifier nos notations comme suit : les éléments  $\eta^{(s)}$  ( $s = 1, \dots, N$ ) seront notés  $\eta^{(r, \alpha)}$  ( $\alpha$  : entier

modulo  $\rho_r$ ;  $r=1, \dots, M$  de telle manière que  $\eta^{(r, \alpha+1)} = T \eta^{(r, \alpha)}$ ; on a évidemment  $\sum_{r=1}^M \rho_r = N$ . Si l'on introduit les vecteurs  $u^{(r, \alpha)}$  dans  $R_n$  définis par  $\eta_r^{(r, \alpha)} = u^{(r, \alpha+1)}$  et les sous-ensembles  $G^{(r, \alpha)}$  de  $\{1, \dots, n\}$  définis par  $G^{(r, \alpha)} = \{m : u^{(r, \alpha)}(m) = 1\}$ , il résulte immédiatement des résultats généraux ci-dessus : 1° que les ensembles  $G^{(r, \alpha)}$  sont non vides et disjoints deux à deux; 2° que les équivalences presque certaines suivantes ont lieu pour toute fonction aléatoire soumise aux lois de passage de  $\{A\}$  :

$$\begin{aligned} X_i \in G^{(r, \alpha)} &\Leftrightarrow X_{i+j} \in G^{(r, \alpha+j)} && \text{pour tout } j \geq 0, \\ (X_1, X_2, \dots) \in E^{(r, \alpha)} &\Leftrightarrow X_i \in G^{(r, \alpha+i)} && \text{pour un } i \text{ suffisamment grand.} \end{aligned}$$

Chacun des ensembles  $G^{(r, \alpha)}$  est la réunion d'un groupement cyclique et des états d'attraction (avec probabilité 1) de ce groupement. On remarquera aussi que l'ensemble des  $\varphi^{(r)} = \sum_{\alpha=1}^r u^{(s, \alpha)}$  ( $r=1, \dots, M$ ) forment une base de l'espace des solutions (dans  $R_n$ ) de  $\varphi = A\varphi$ .

*Généralisation.* — Pour étendre les résultats présentés ci-dessus au cas de chaînes de Markov à nombre non fini d'états, on remplacera dans les définitions du début l'espace  $R_n$  par le dual  $\mathcal{X}'$  d'un espace  $(L)\mathcal{X}$  et les matrices de Markov par des endomorphismes conjugués d'endomorphismes positifs sur  $\mathcal{X}$  tels que  $A1 = 1$  (sur  $\mathcal{X}'$ ). Il existera alors un isomorphisme  $\theta$  de  $\mathcal{L}$  sur un espace  $C(S)$ .

Si  $Z(f)$  désigne, lorsque  $f \in \mathcal{L}$ , la limite presque certaine des  $f_i(X_i)$  ( $i \rightarrow \infty$ ), le vecteur aléatoire  $\{Z(f^{(1)}), \dots, Z(f^{(p)})\}$  aura, quelles que soient  $f^{(1)}, \dots, f^{(p)}$  dans  $\mathcal{L}$ , même loi de répartition que  $\{\theta f^{(1)}, \dots, \theta f^{(p)}\}(Z)$ , où  $Z$  est une variable aléatoire prenant ses valeurs sur  $S$  et telle que

$$E[g(Z) | X_i] = \theta^{-1} g(X_i) \quad [g \in C(S)].$$

Cette proposition reste valable si l'on y remplace  $\mathcal{L}$  par la plus petite algèbre fermée  $\mathcal{A}$  de  $\mathcal{F}$  qui contienne  $\mathcal{L}$  et soit invariante par l'équivalence  $\rho[f(\rho)g]$  dans  $\mathcal{F}$ , si, par définition :  $f_i = g_i$  sauf au plus pour un nombre fini d'indices;  $\theta$  est définie sur  $\mathcal{A}$  comme la représentation continue de l'algèbre  $\mathcal{A}$  sur l'algèbre  $C(S)$  qui prolonge l'isomorphisme de  $\mathcal{L}$  sur  $C(S)$  et soit invariante par  $\rho$ .

Dans le cas stationnaire il existe une transformation biunivoque et bicontinue de  $S$  sur lui-même, soit  $\Phi$ , telle que  $\theta(Tf) = \theta f \cdot \Phi$  ( $f \in \mathcal{L}$  ou  $f \in \mathcal{A}$ ). En procédant comme dans le cas fini, on obtient des résultats qui contiennent les décompositions classiques en groupements cycliques et en groupements fermés ou presque fermés. Enfin si  $A$  est un endomorphisme quasi faiblement (= fortement) compact (condition de Doblin),  $S$  est un espace discret fini.



(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) N. BOURBAKI, *Éléments de Mathématiques* (I<sup>re</sup> partie); livre VI (*Intégration*); chap. II (*Espaces de Riesz*), Paris, Hermann et C<sup>ie</sup>, 1952. En particulier, nous renvoyons le lecteur à l'exercice 13 (p. 31-32) et à l'exercice 7 (p. 39).

RELATIVITÉ. — *Équations de Dirac en schéma relativiste général.*

Note (\*) de M. JEAN-MARIE SOURIAU, transmise par M. Georges Darmois.

On propose, pour écrire les équations de Dirac, des variables tensorielles qui permettent l'extension de ces équations au cadre de la Relativité générale, sous une forme compatible avec les axiomes que nous avons proposés dans une Note antérieure (<sup>1</sup>).

Considérons une solution des équations de Dirac de l'électron, telle que le vecteur courant électrique ne soit pas isotrope.

On peut choisir, en chaque point de l'espace-temps, une base canonique des spineurs telle que la fonction d'onde  $\psi$  ait une représentation de la forme

$$\begin{bmatrix} z \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}.$$

Nous prendrons, comme variables d'état de l'électron, la base de Lorentz canoniquement associée à cette base des spineurs, soit

$$S = [S_1 \quad S_2 \quad S_3 \quad S_4]$$

et le nombre complexe  $z^2 = \rho e^{i\varphi}$ .

La donnée de  $S$  et de  $z$  détermine  $\psi$  à un facteur  $\pm 1$  près; celle de  $\psi$  détermine complètement  $S$  et  $z$ .

Les nombres  $\rho \cos \varphi$  et  $\rho \sin \varphi$  sont les deux invariants classiques;  $\rho S_1$  est le vecteur courant électrique,  $\rho S_2$  le vecteur densité de spin; les vecteurs d'espace (unitaires et orthogonaux)  $\rho S_3$  et  $\rho S_4$  subissent une rotation plane d'angle  $\alpha$  si l'on multiplie  $\psi$  par  $e^{i\alpha}$ .

Désignons par  $M$  le point générique de l'espace; considérons le tenseur de composantes  $\omega_{ijk} = \overline{\partial_i M} \cdot \partial_j S \cdot S^{-1} \cdot \partial_k M$  (il est antisymétrique en  $i$  et  $k$  parce que  $\overline{S} \cdot S$  est constant) et introduisons le vecteur  $V$  associé (après orientation de l'espace-temps) à sa composante complètement antisymétrique.

Le lagrangien classique des équations de Dirac prend alors la forme

$$\rho \left[ m \cos \varphi + h \frac{\partial \varphi}{\partial M} S_2 + k \overline{V} \cdot S_2 + e \overline{A} \cdot S_1 \right]$$

( $m$ ,  $h$ ,  $k$ ,  $e$  sont des constantes déterminées;  $A$  est le potentiel-vecteur de l'éventuel champ électrique).

On en déduit aisément, compte tenu des liaisons, les huit équations tensorielles équivalentes aux équations de Dirac; elles peuvent d'ailleurs être résolues par rapport à  $V$  et  $\text{div}(\rho S)$ .

Le terme  $k\rho \bar{V} \cdot S_2$  est égal, à un facteur constant près, à

$$\rho \{ \bar{S}_1[S_3, S_4] + \bar{S}_3[S_4, S_1] + \bar{S}_4[S_1, S_3] \},$$

$[S_j, S_k]$  désignant le *crochet de Lie* des vecteurs  $S_j, S_k$ ; ce terme est donc, en coordonnées quelconques, une fonction invariante des variables d'état, de leurs dérivées et des  $g_{ij}$  (mais non des dérivées des  $g_{ij}$ ). Il en est de même, visiblement, des autres termes du lagrangien (y compris des termes supplémentaires qui correspondent aux liaisons entre les vecteurs  $S_j$ ).

Par suite, ce lagrangien peut se transporter tel quel en Relativité générale, conformément aux axiomes que nous avons proposés dans une Note antérieure <sup>(1)</sup>; il représente alors la « *présence* » de l'électron.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(1) J. M. SOURIAU, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2779.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Diagrammes de traction du cuivre par charge continûment croissante*. Note (\*) de MM. **GEORGES BALASSE** et **RICHARD GASPARD**, transmise par M. Émile Henriot.

Nous avons pratiqué des expériences de traction sur des fils d'un matériau, tel le cuivre, présentant des phénomènes importants de fluage. Nos expériences ont montré que les courbes force-allongement dépendent moins sensiblement de la vitesse de charge si, contrairement aux modalités habituelles d'expériences qui opèrent par accroissements finis de charge, on procède par accroissement continu de charge.

Le fil de cuivre utilisé a un diamètre de 0,10 mm. Les divers tronçons extraits d'une même bobine avaient une longueur de 200 mm. Les allongements du fil se traduisaient par des variations en position d'un spot, dont l'enregistrement photographique continu réalisait un diagramme de traction. Les variations d'ordonnées lues sur les diagrammes valaient 15,6 fois les variations de longueur du fil. Par l'utilisation d'une balance de précision on compensait le poids de la nacelle devant contenir la charge.

Il fut pratiqué deux types d'expériences :

1° *Des expériences D.* — Les charges furent réalisées conformément aux conditions d'expérience habituellement adoptées, par l'apport d'accroissements finis de charge, à intervalles de temps égaux; dans le cas actuel, ces accroissements étaient le poids de 25 ml d'huile, soit 22,05 g, admis par écoulement, au niveau du fond de la nacelle. Entre deux accroissements successifs de charge on laissait s'écouler, pour un même dia-

gramme, une durée  $\tau$ , toujours la même, dont les valeurs successivement choisies furent 2,5, 5,0, 10, 15, 30 et 60 mn.

2° *Des expériences C.* — Conduites en vue d'obtenir une charge continûment croissante, celle-ci fut apportée comme suit : des gouttes d'huile étaient amenées à l'extrémité d'un fil de coton très mince et s'y séparaient en minuscules gouttelettes. Sous l'effet de leur poids ces gouttelettes gagnaient, une à une, l'extrémité inférieure du fil de coton en contact avec le fond de la nacelle de chargement. Les vitesses d'écoulement de l'huile furent choisies en sorte que les durées nécessaires pour accroître la charge de 22,05 g furent successivement : 2,50, 4,20, 5,63, 26,97, 56,7 et 60,0 mn.

Les expériences C et D furent effectuées depuis une charge nulle jusqu'à une charge de 160 g environ, explorant ainsi une phase quasi parfaitement élastique, suivie d'une phase pour laquelle intervenaient d'importants effets de plasticité. Toutes précautions furent prises pour assurer la stabilité des dispositifs expérimentaux et la constance des températures de l'huile (à 0,02 de degré près) et du laboratoire (à 1° près).

Les expériences ont montré que, toutes précautions prises, la reproductibilité des phénomènes laisse à désirer. Deux tronçons successifs du fil peuvent donner lieu, toutes les conditions expérimentales étant cependant demeurées les mêmes, à des déformations qui, quantitativement, sont parfois sensiblement différentes. Cette même imprécision fut observée pour des fils de cuivre d'origines diverses. C'est pourquoi nous avons jugé nécessaire de reproduire chacune des expériences pour cinq tronçons de fil, au moins, de même origine. Chacun des résultats consignés dans le tableau ci-dessous sont extraits d'une courbe moyenne, dressée à partir des cinq diagrammes obtenus pour des conditions de charge identiques. Ils se rapportent à la phase quasi parfaitement élastique et se réfèrent à l'intervalle de charge 22,05-66,15 g. Ils expriment la valeur trouvée pour le module d'Young  $E$  en  $\text{kg/mm}^2$  et mentionnent la valeur  $\Delta E$ , écart moyen à la courbe moyenne des résultats observés pour chacun des diagrammes expérimentaux.

*Tableau des résultats.*

Courbes	$E$ ( $\text{kg/mm}^2$ ).	$\Delta E$ ( $\text{kg/mm}^2$ ).	Courbes	$E$ ( $\text{kg/mm}^2$ ).	$\Delta E$ ( $\text{kg/mm}^2$ ).
C.			D.		
$C_{2,50}$ . . . . .	$94 \cdot 10^2$	$16 \cdot 10^2$	$D_{2,5}$ . . . . .	$124 \cdot 10^2$	$26 \cdot 10^2$
$C_{4,20}$ . . . . .	92 »	15 »	$D_{5,0}$ . . . . .	109 »	13 »
$C_{5,63}$ . . . . .	88 »	10 »	$D_{10}$ . . . . .	106 »	21 »
			$D_{15}$ . . . . .	102 »	17 »
$C_{26,97}$ . . . . .	100 »	22 »	$D_{20}$ . . . . .	96 »	10 »
$C_{56,70}$ . . . . .	99 »	15 »	$E_{60}$ . . . . .	82 »	12 »
$C_{60}$ . . . . .	101 »	9 »			

Les résultats expérimentaux permettent les conclusions ci-après :

Pour les expériences D, conformément aux expériences pratiquées par Mc Vetty P. G. <sup>(1)</sup> sur un acier à la température de 400° C, il existe une ordonnance des diagrammes de traction en fonction de la durée des essais. Cette ordonnance est imputable au fluage qui se manifeste après l'introduction de chaque accroissement fini de charge. Pour le cuivre, et dès la température ordinaire, elle se présente déjà, contrairement à l'opinion émise par E. Orowan <sup>(2)</sup>, dans la phase quasi élastique.

Pour les expériences C, il se pourrait qu'une telle ordonnance existe, mais, dans l'actuelle imprécision qu'introduisent les circonstances fortuites intervenues au cours de la fabrication du fil, une telle ordonnance n'apparaît pas.

Comparant les expériences D aux expériences C, on observe, pour les expériences C, une dispersion des valeurs de E (de  $88.10^2$  à  $101.10^2$ ) de  $13.10^2$  alors que, pour les expériences D, cette dispersion (de  $82.10^2$  à  $124.10^2$ ) atteint la valeur  $42.10^2$ . Il s'en déduit ainsi que, pour un matériau présentant des effets importants de fluage, un module d'Young puisse se définir avec une précision meilleure, si on se réfère à un mode de traction par force continûment croissante. Un tel mode de traction semblerait introduire, dans la transformation subie par le fil, une importance moindre des caractères d'irréversibilité et, par là, une définition meilleure des états intermédiaires acquis par le fil. Ce fut là l'idée de départ qui a suggéré l'exécution de la recherche expérimentale ci-dessus.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

<sup>(1)</sup> *Proc. Amer. Soc. Test. Mater.*, 28, 1928, p. 69.

<sup>(2)</sup> *J. W. Scot. Iron Steel Inst.*, 54, 1947.

ASTROPHYSIQUE. — *L'écart à l'équilibre thermodynamique local dans la photosphère solaire*. Note (\*) de M. **JEAN-CLAUDE PECKER**, présentée par M. André Danjon.

L'étude de l'intensité centrale des raies du titane montre que l'équilibre thermodynamique local (par abréviation E. T. L.) est loin d'être réalisé dans les couches photosphériques.

Au cours des vingt dernières années, de nombreuses recherches ont été menées utilisant la largeur équivalente des raies spectrales (cas solaire et stellaire) pour déterminer l'abondance des éléments correspondants.

Les méthodes utilisées [*voir* notamment Claas <sup>(1)</sup>, Aller-Elske-Suzaku <sup>(2)</sup>] font appel, sans exception, mais de façon plus ou moins explicite, aux hypothèses suivantes :

- (a) *Équilibre thermodynamique local* (E. T. L.). — Soit  $T_{\text{excitation}} = T_{\text{électronique}}$ .  
 (b) « *Absorption pure* ». — Soit  $S_{\lambda}(T_e) \equiv B_{\lambda}(T_e)$  ( $S_{\lambda}$ , fonction-source;  $B_{\lambda}$ , fonction de Planck;  $T_e$ , température des électrons).

S'il est bien exact que l'hypothèse (b) est légitime dans le cas des raies utilisées en général (forces d'oscillateur petites par rapport à l'unité) — sinon dans celui des raies les plus intenses du spectre — il n'a jamais été démontré que l'hypothèse (a) était valide. En fait, dans les atmosphères stellaires, le seul fait qu'on observe des raies d'absorption est la preuve d'un certain écart à l'E. T. L. Dans quelle mesure peut-on, ou ne peut-on pas, négliger cet écart? Tel est le problème.

Examinons, par exemple, le cas du titane neutre, fréquemment utilisé pour la construction des courbes de croissance. Soit  $I_{\lambda}$  l'intensité restante au centre d'une raie, dans le spectre du centre du disque. On peut écrire

$$(1) \quad I_{\lambda} = \int_0^{\infty} S e^{-\tau} d\tau = S_{\lambda}[\tau_{\text{raie}} = 1].$$

Écrivons alors, en supposant la diffusion négligeable (il est facile de démontrer, dans les cas envisagés, la légitimité de cette hypothèse) :

$$(2) \quad S_{\lambda} = B_{\lambda}(T_{\text{exc}}) \quad [\text{voir par exemple Thomas } (3)].$$

Les équations (1) et (2) permettent alors de calculer  $T_{\text{exc}}$  pour chaque raie étudiée, et l'hypothèse (a) permet d'assigner à cette température une certaine profondeur optique  $\tau_{\text{continu}}$ .

Si notre hypothèse (a) est compatible avec les observations, on doit trouver  $T_{\text{exc}} = T_e$  à chaque profondeur, la relation  $T_e(\tau_{\text{cont}})$  étant issue, d'une façon entièrement indépendante des observations, du spectre continu.

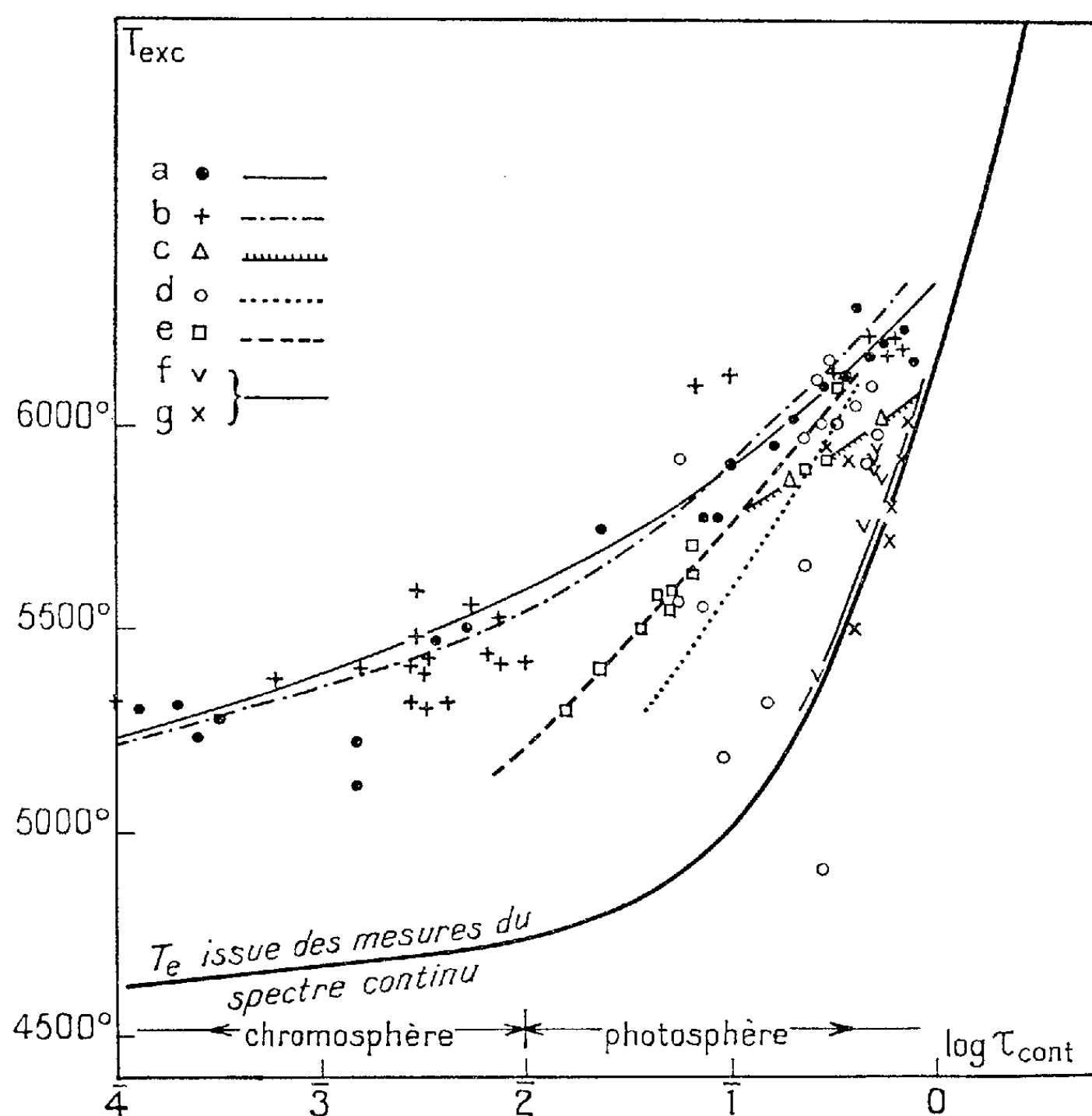
Or, les résultats de l'analyse sont en contradiction flagrante avec cette conclusion.

Les multiplets utilisés sont les suivants :

		Potentiels d'excitation (V).	
	Terme inférieur.	Niveau inférieur.	Niveau supérieur.
a.....	$a^3F$	0-0,05	2-3
b.....	$a^3F$	0,81-0,84	3-4
c.....	$a^1D$	0,90	3-4
d.....	$a^3P$	1,04-1,06	3,2-4,2
e.....	$b^3F$	1,42-1,45	3,3-4,5
f.....	$a^3P$	1,73-1,74	3,7-4,6
g.....	$a^3G$	1,87-1,88	3,9-4,8

La figure montre que, pour deux groupes de multiplets seulement, les multiplets *f* et *g*, le résultat de l'analyse est compatible avec l'hypothèse (a). Pour les autres multiplets, l'écart à l'E. T. L. est considérable. On peut d'ailleurs noter un comportement systématique de cet effet, d'autant plus grand

que le potentiel d'excitation du niveau inférieur est bas. Cette remarque permet d'être pratiquement sûr que l'effet en question est réel, et nullement dû à des erreurs, réelles sans doute, mais d'un ordre de grandeur plus petit, sur l'absorption continue ou les forces d'oscillateur, ou encore sur l'estimation de la lumière parasite diffusée dans les raies. Seule peut-être la considération



d'hétérogénéités permettrait de rendre compte des effets observés, sans faire appel à des écarts à l'équilibre thermodynamique; une recherche est en cours, à l'aide des raies du vanadium, et les premiers résultats indiquent que la considération d'hétérogénéités n'est pas suffisante pour expliquer les observations.

Notre conclusion est donc : *Pour les raies étudiées, l'écart à l'équilibre thermodynamique local est important dans les couches photosphériques de profondeur optique continue inférieure à l'unité. Cet écart diminue quand on s'enfonce dans la photosphère, et quand on passe des raies dont le niveau inférieur a un faible potentiel d'excitation à celles dont le niveau inférieur a un potentiel d'excitation élevé.*

Une étude plus poussée, qui sera publiée en détail dans les revues spécialisées, a permis de tenir compte, dans le passage de  $\tau_{\text{raie}}$  à  $\tau_{\text{cont}}$ , de la possibilité d'un écart à l'E.T.L., et d'éliminer l'approximation  $\tau_{\text{raie}} = 1$  faite ici. Les résultats ci-dessus sont confirmés. Il devient alors possible d'obtenir une description cohérente de l'atmosphère solaire; les résultats nouveaux permettent de prévoir les mesures classiques de température d'excitation; une nouvelle abondance, de nouvelles déterminations de la turbulence sont obtenues. Nous reviendrons sur certaines de ces applications dans une publication ultérieure.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Res. Astr. Obs. Utrecht*, 12, 1951, p. 1.

(<sup>2</sup>) *Ap. J.*, Suppl. n° 25.

(<sup>3</sup>) *Astrophys. J.*, 125, 1957, p. 260.

(Observatoire de Paris.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'invariance de jauge des champs du neutrino.*

Note (\*) de M. Tzou Kuo-Hsien, présentée par M. Louis de Broglie.

La possibilité d'une invariance de jauge est étudiée dans la théorie à quatre composantes ainsi que dans celle à deux composantes du neutrino dont la masse propre est supposée rigoureusement nulle.

1. Il semble être un principe que tous les champs linéaires de masse propre nulle comportent un arbitraire de jauge. C'est ainsi le cas du champ électromagnétique et de tous les champs tensoriels linéaires de masse propre nulle et de spin total entier. Nous examinons maintenant le cas du neutrino (spin 1/2) dont la masse propre est supposée nulle.

Dans la théorie habituelle à quatre composantes, les équations d'ondes sont

$$(1) \quad \gamma_\lambda \partial_\lambda \psi = 0, \quad \partial_\lambda \psi \gamma_\lambda = 0 \quad (\bar{\psi} = \psi^\dagger \gamma_4).$$

La fonction lagrangienne est alors

$$(2) \quad L(\psi) = -\frac{1}{2} (\bar{\psi} \gamma_\lambda \partial_\lambda \psi - \partial_\lambda \bar{\psi} \gamma_\lambda \psi).$$

Effectuons maintenant une transformation (transformation de jauge) définie par

$$(3) \quad \begin{cases} \Psi = \psi + \gamma_\lambda \partial_\lambda \Omega, & \bar{\Psi} = \bar{\psi} - \partial_\lambda \bar{\Omega} \gamma_\lambda, \\ \square \Omega = 0, & \square \bar{\Omega} = 0, \end{cases}$$

où  $\bar{\Psi} = \Psi^\dagger \gamma_4$  et  $\bar{\Omega} = \Omega^\dagger \gamma_4$ . On démontre que les équations d'ondes (1) sont invariantes par rapport à cette transformation, c'est-à-dire que  $\Psi$  et  $\bar{\Psi}$  satisfont

eux aussi aux équations (1). D'autre part, on a

$$(4) \quad L(\Psi) = L(\psi) + \frac{1}{2} \partial_\lambda (\partial_\rho \bar{\Omega} \gamma_\rho \gamma_\lambda \psi - \bar{\Psi} \gamma_\lambda \gamma_\rho \partial_\rho \Omega).$$

Le lagrangien est donc invariant de jauge aussi (à un terme de divergence près).

Mais, si l'on définit comme d'habitude le tenseur densité d'énergie-impulsion par

$$(5) \quad T_{\lambda\rho}(\psi) = \frac{1}{2} (\bar{\Psi} \gamma_\lambda \partial_\rho \psi - \partial_\rho \bar{\Psi} \gamma_\lambda \psi),$$

il n'est pas invariant par rapport à (3), ni même l'énergie-impulsion totale  $\int_\sigma T_{\lambda\rho} d\sigma_\lambda$ . De même, les grandeurs tensorielles  $\bar{\Psi} O_i \psi$  ( $i = S, V, T, A, P$ ) ne sont pas invariantes de jauge. On démontre cependant que

$$J_\lambda = \bar{\Psi} \partial_\lambda \psi - \partial_\lambda \bar{\Psi} \psi, \quad q_\lambda = \bar{\Psi} \gamma_\lambda \partial_\lambda \psi - \partial_\lambda \bar{\Psi} \gamma_\lambda \psi$$

sont invariants de jauge au sens que  $\partial_\lambda J_\lambda$ ,  $\partial_\lambda q_\lambda$ ,  $\int_\sigma J_\lambda d\sigma_\lambda$ ,  $\int_\sigma q_\lambda d\sigma_\lambda$ , sont invariants par rapport à (3).

Il est facile de démontrer que, par rapport aux transformations orthogonales des coordonnées,  $\Omega$  doit se comporter comme un spineur à quatre composantes semblable à  $\psi$  et  $\bar{\Psi}$ . Mais cette restriction sur  $\Omega$  n'affecte par son caractère d'arbitraire de jauge dans la transformation (3).

2. Dans la théorie à deux composantes du neutrino <sup>(1)</sup>, les équations d'ondes sont

$$(6) \quad \partial_0 \varphi + \vec{\sigma} \cdot \vec{\partial} \varphi = 0, \quad \partial_0 \varphi^\dagger + \vec{\partial} \varphi^\dagger \cdot \vec{\sigma} = 0,$$

et le lagrangien

$$(7) \quad L(\varphi) = \frac{i}{2} \varphi^\dagger (\partial_0 \varphi + \vec{\sigma} \cdot \vec{\partial} \varphi) - \frac{i}{2} (\partial_0 \varphi^\dagger + \vec{\partial} \varphi^\dagger \cdot \vec{\sigma}) \varphi.$$

On démontre que (6) et (7) sont invariants par rapport à la transformation de jauge définie ici par

$$(8) \quad \begin{cases} \Phi = \varphi + (\partial_0 - \vec{\sigma} \cdot \vec{\partial}) \omega, & \Phi^\dagger = \varphi^\dagger + (\partial_0 \omega^\dagger - \partial \omega^\dagger \cdot \vec{\sigma}), \\ \square \omega = 0, & \square \omega^\dagger = 0. \end{cases}$$

$\omega$  doit se comporter comme un spineur à deux composantes semblable à  $\varphi$  et  $\Phi$  par rapport aux transformations des coordonnées.

3. Si, comme dans le cas du champ électromagnétique, l'invariance de jauge est une propriété fondamentale des champs du neutrino, elle doit introduire certaines restrictions sur les interactions du neutrino avec d'autres champs. Examinons maintenant les interactions simples où intervient un seul neutrino (dans  $\pi \rightarrow \mu + \nu$  et  $n \rightarrow p + e + \bar{\nu}$  par exemple). Nous introduisons des cou-



plages  $G_i(\bar{\chi} O_i \psi)$  ( $i = S, V, T, A, P$ ), où  $\chi$  représente  $\mu$  (ou  $e$ ) et  $G_i$  sont les variables du méson  $\pi$  (ou sont composés de celles de  $n$  et  $p$ ). Alors les équations d'ondes du neutrino s'écrivent

$$(9) \quad \gamma_\lambda \partial_\lambda \psi = \xi, \quad \partial_\lambda \bar{\psi} \gamma_\lambda = \bar{\xi}.$$

$\xi$  et  $\bar{\xi}$  sont fonctions des variables de  $\pi$  et  $\mu$  (ou de celles de  $n, p$  et  $e$ ) mais ne dépendent pas de  $\psi$  et  $\bar{\psi}$ . Les équations (9) sont donc encore invariantes par rapport à la transformation de jauge (3). Il faut alors que les interactions soient elles aussi invariantes par rapport à (3).

Dans le cas de la désintégration  $\pi \rightarrow \mu$ , on démontre que les combinaisons suivantes des couplages  $P - A$  et  $V - S$ ,

$$(10) \quad \Pi(\bar{\chi} \gamma_5 \psi) + m^{-1} \partial_\lambda \Pi(\bar{\chi} \gamma_\lambda \gamma_5 \psi),$$

$$(11) \quad \Pi(\bar{\chi} \psi) + m^{-1} \partial_\lambda \Pi(\bar{\chi} \gamma_\lambda \psi),$$

sont invariantes de jauge,  $\Pi$  étant la variable du champ  $\pi$  et  $m$  la masse propre de  $\mu$ . Mais on démontre que, si la masse propre du neutrino est nulle, le couplage  $A$  est, au premier ordre, équivalent à  $P$ , et  $V$  équivalent à  $S$ , de sorte que les combinaisons (10) et (11) sont nulles au premier ordre. Il semble donc difficile de formuler des interactions non triviales qui soient invariantes par rapport à la transformation de jauge (3). Dans des cas plus compliqués comme  $\mu \rightarrow e + \nu + \bar{\nu}$  où interviennent deux neutrinos, on rencontrera des difficultés semblables quant à l'invariance de jauge des interactions, car les grandeurs tensorielles du neutrino lui-même,  $\bar{\psi} O_i \psi$ , ne sont pas invariantes par rapport à la transformation de jauge (3), qui doit d'ailleurs elle-même être remplacée maintenant par une transformation plus compliquée.

La situation est pareille dans la théorie à deux composantes.

4. Malgré les difficultés qu'on rencontre dans la formulation des interactions en tenant compte de l'invariance de jauge, nous pensons que celle-ci est bien une propriété fondamentale des théories du neutrino, car les solutions des équations d'ondes comportent bien toujours un arbitraire de jauge. Il devrait être possible de trouver, pour le neutrino libre d'abord, une certaine modification dans la définition des grandeurs physiques (énergie-impulsion, spin, etc.), de sorte qu'elles soient invariantes de jauge [par rapport à (3) ou (8)]. Alors, définies avec ces nouvelles grandeurs tensorielles, les interactions seraient elles aussi invariantes de jauge.

5. La transformation de jauge (3) ou (8) ne se généralise pas au cas du spin 0 ou 1 même dans une formulation matricielle semblable à (1) ou (6), car alors  $(\gamma_\lambda \partial_\lambda)^2 \neq \square$  et  $(\vec{\sigma} \cdot \vec{\partial})^2 \neq \partial^2$ . Dans le cas du spin 1 (2), en fait, l'invariance de jauge concerne seulement la définition des composantes de la fonction d'ondes  $\psi$  ou  $\varphi$ , mais non pas l'équation d'ondes elle-même.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) W. PAULI, *Handbuch der Physik*, 24, 1933, p. 226-227, J. Springer, Berlin; T. D. LEE et C. N. YANG, *Phys. Rev.*, 103, 1957, p. 1671; A. SALAM, *Nuovo Cimento*, 3, 1957, p. 299; L. D. LANDAU, *Nuclear Physics*, 3, 1957, p. 127.

(<sup>2</sup>) K. H. TZOU, *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 141.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les sauts de pression exercée sur un écran par des ondes longitudinales dans un milieu élastique*. Note (\*) de M. GUY BAILLARD, présentée par M. Albert Pérard.

La présente Note concerne une observation mathématique sur l'équation des cordes vibrantes qui, généralisée dans l'espace à trois dimensions, conduit à la remarque suivante : les ondes longitudinales d'un milieu élastique, exercent sur un écran immobile, une pression dont les sauts se conservent au cours du temps, sans amortissement.

L'intégration de l'équation des cordes vibrantes parue au *Mémorial de l'Artillerie Française* (1953, 1<sup>er</sup> fascicule, p. 77) nous a conduit aux résultats suivants, qui se généralisent à tous les milieux élastiques homogènes :

Soit un ressort, de masse  $\mu$ , de raideur totale  $K$ , dont une extrémité ( $x=0$ ) est fixe et dont l'autre ( $x=L$ ) est liée à une masse  $M$  de vitesse initiale  $V_0$ . La tension initiale du ressort est appelée  $F_0$ .

La célérité des ondes de vibrations est

$$c = L \sqrt{\frac{K}{\mu}}.$$

La vitesse de la masse  $M$  à l'instant  $t$  est

$$z'_M(t) = (-1)^p \frac{F_0}{\sqrt{K\mu}} - L \sqrt{\frac{K}{\mu}} \sum_{j=0}^p \sum_{i=1}^j \frac{2^i}{i!} Y_j^i e^{z_i} \varphi_{j-1}^{i-1}$$

et la compression  $\partial z / \partial x$  de la spire immobile est

$$\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_{x=0} = (-1)^{p+1} \frac{F_0}{KL} - 2 \sum_{j=1}^p \sum_{i=0}^{j-1} \frac{2^i}{i!} Z_j^i e^{z_i} \varphi_{j-1},$$

avec

$$Y_j^i = \left[ \frac{2j\mu - t\sqrt{K\mu}}{M} \right]^i, \quad Z_j^i = \left[ \frac{(2j-1)\mu - t\sqrt{K\mu}}{M} \right]^i$$

et

$$\varphi_j^i = \frac{V_0}{L} \sqrt{\frac{\mu}{K}} C_j^i + \frac{F_0}{KL} C_j^{*i},$$

expression dans laquelle  $C_j^i$  et  $C_j^{*i}$  sont respectivement les [nombres de combinaisons et les nombres issus d'un tableau qui se forme comme celui des com-

binaisons, c'est-à-dire par la règle du triangle de Pascal :

$$C_j^* = C_{j-1}^* + C_{j-1}^{*-1},$$

mais avec, au départ,

$$C_j^{*0} \equiv (-1)^j.$$

Un premier résultat acquis est qu'au bout d'un grand nombre de réflexions d'onde sur la spire immobile, le mouvement de M tend à devenir sinusoïdal.

Un second résultat est que le taux de compression sur la spire immobile subit des sauts brusques et constants [de la quantité  $(2V_0/c)$ ] à chaque passage d'onde.

En effet, aux instants  $t = (2p - 1)\sqrt{\mu/K}$ , le taux de compression  $\varepsilon'_x(x=0)$  passe de la valeur

$$(-1)^p \frac{F_0}{KL} - 2 \sum_{j=1}^{p-1} \sum_{i=0}^{j-1} \frac{2^i}{i!} Z_j^i e^{2ij} \varphi_{j-1}^i,$$

avec

$$Z_j^i = \left(\frac{2\mu}{M}\right)^i (j-p)^i,$$

à la valeur

$$(-1)^{p+1} \frac{F_0}{KL} - 2 \sum_{j=1}^p \sum_{i=0}^{j-1} \frac{2^i}{i!} Z_j^i e^{2ij} \varphi_{j-1}^i$$

dont la différence est

$$2(-1)^{p+1} \frac{F_0}{KL} - 2\varphi_{p-1}^0$$

puisque pour  $j=p$  et  $i \neq 0$ , tous les  $Z_j^i$  sont nuls. Cette différence vaut donc

$$2(-1)^{p+1} \frac{F_0}{KL} - 2 \left( \frac{V_0}{L} \sqrt{\frac{\mu}{K}} C_{p-1}^0 + \frac{F_0}{KL} C_{p-1}^{*0} \right) = -\frac{2V_0}{c}.$$

Elle est indépendante du nombre  $p$  de réflexions, autrement dit du temps. Lorsque  $p$  tend vers l'infini, la propriété se conserve et est donc, à la limite, valable pour un mouvement sinusoïdal de la masse M (oscillateur-émetteur).

Ces sauts brusques et constants de la compression correspondent à une augmentation de la tension d'une quantité également constante :

$$2V_0 \sqrt{K\mu}.$$

Ces résultats se généralisent à tous les milieux élastiques homogènes :

— d'abord pour les ondes planes;

Par exemple, pour un milieu solide, il suffit de remplacer dans les expressions précédentes  $K$  par  $ES/\delta$  et  $\mu$  par  $LS\delta$ , d'où  $c = \sqrt{E/\delta}$ ,  $E$  étant le module d'élasticité;  $\delta$  la densité;  $S$  la section.

Pour un milieu gazeux, il suffit de remplacer  $E$  par  $-V(dP/dV)$ , et si la détente est adiabatique par  $\gamma P$ . Si, en outre, le gaz est parfait  $K$  sera remplacé par  $\gamma rT\delta S/L$ , d'où  $c = \sqrt{\gamma rT}$ .

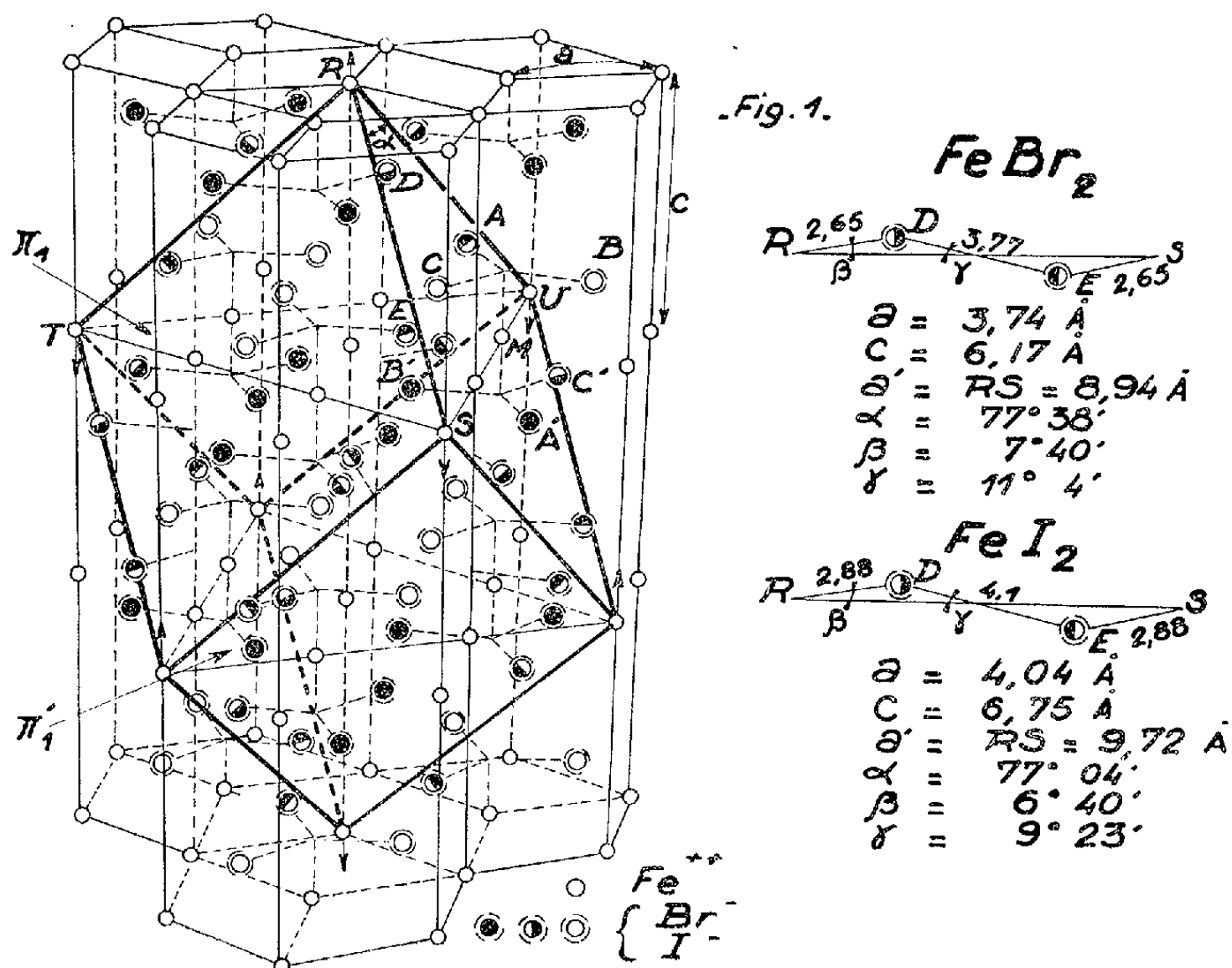
— puis pour les ondes sphériques : l'augmentation de la tension par sauts brusques de valeur  $2V_0\sqrt{K\mu}$  se traduit par des sauts brusques de la pression sur un obstacle immobile, sauts de valeur constante  $(2V_0\sqrt{K\mu})/S$ .

Pour une amplitude constante de l'oscillateur M, la vitesse  $V_0$  étant proportionnelle à la fréquence  $\nu$  de l'oscillateur, centre d'émission des ondes, il en est de même des sauts de pression sur l'obstacle.

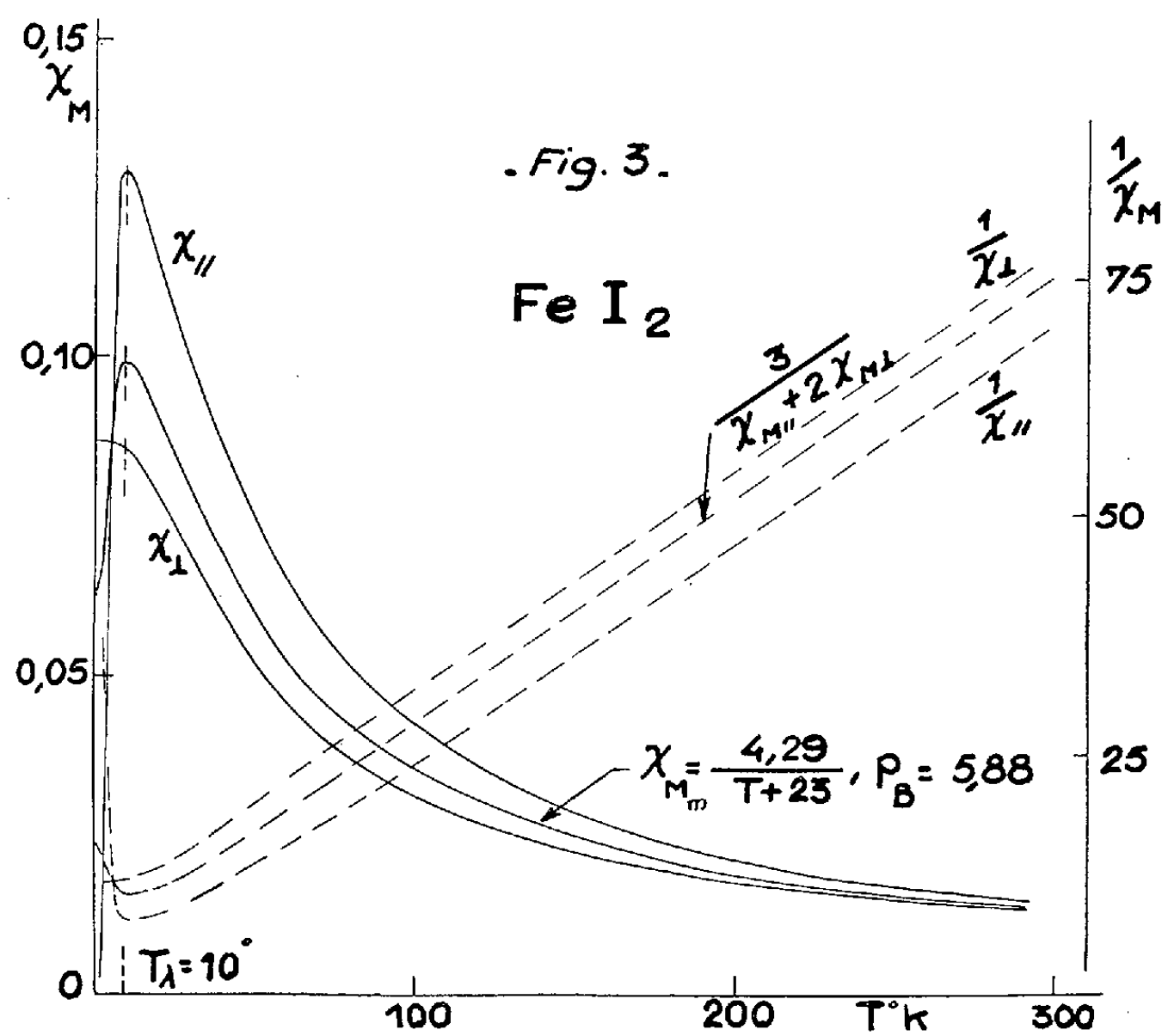
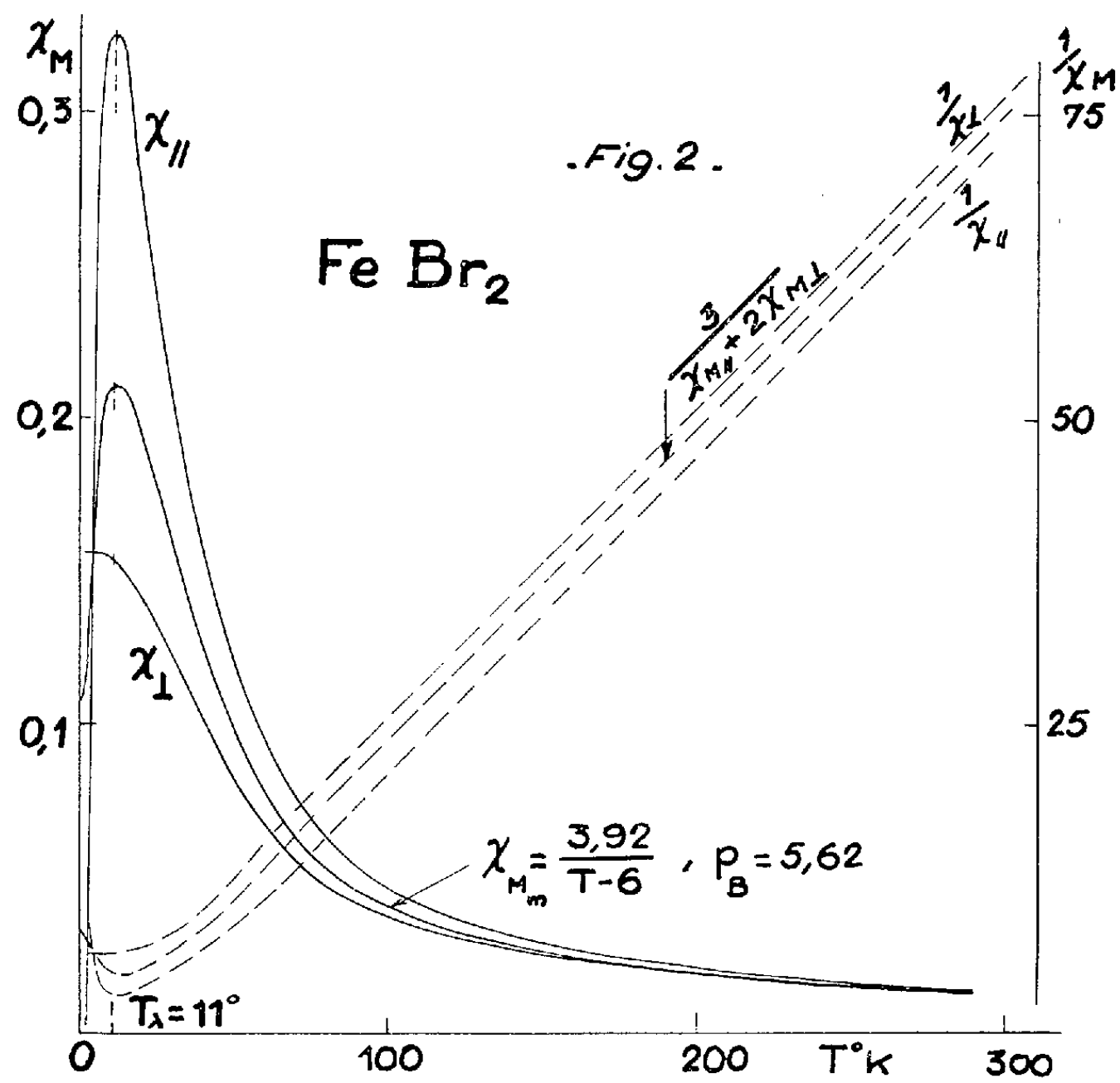
(\*) Séance du 17 juillet 1957.

MAGNÉTISME. — *Susceptibilités magnétiques principales du bromure et de l'iodure ferreux*. Note (\*) de MM. **HENRI BIZETTE**, **CLAUDE TERRIER** et **BELLING TSAÏ**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les cristaux, qui appartiennent au système hexagonal <sup>(1)</sup>, sont formés de couches superposées, normales à l'axe sénaire. Chaque couche comprend un plan d'ions ferreux (tel que  $\pi_1$ ) disposé entre deux plans d'anions (fig. 1). Un ion  $\text{Fe}^{2+}$ , tel que M, est entouré de six anions disposés aux



sommets A, A', B, B', C, C' d'un octaèdre  $\Omega$ . (De telles couches existent dans le chlorure ferreux, dont la structure, rhomboédrique, ne diffère de la précédente que par la façon dont les couches sont empilées.) Le réseau



peut être subdivisé en neuf réseaux rhomboédriques dont les arêtes font, avec les axes correspondants de  $\Omega$ , un angle égal à  $7^{\circ}40'$  dans le cas du bromure et  $6^{\circ}40'$  dans le cas de l'iodure.

Les mesures magnétiques montrent que ces composés deviennent antiferromagnétiques au-dessous d'une température  $T_{\lambda}$  respectivement égale à 11 et 10° K, les moments des ions ferreux d'un sous-réseau se couplant antiparallèlement suivant l'axe principal. La susceptibilité  $\chi_{\parallel}$ , mesurée quand le champ est parallèle à l'axe, est indépendante du champ; nulle au zéro absolu, elle présente un maximum très aigu à la température  $T_{\lambda}$  (fig. 2 et 3). L'état ordonné antiferromagnétique subsiste donc quand on crée suivant l'axe un champ magnétique élevé, alors qu'il disparaît dans le cas du chlorure <sup>(2)</sup>.

La susceptibilité  $\chi_{\perp}$ , mesurée quand le champ est normal à l'axe, est également indépendante du champ; elle possède une valeur quasi indépendante de  $T$  au-dessous de  $T_{\lambda}$ .

Dans chaque sous-réseau, un ion ferreux, tel que R, est entouré de six ions ferreux S, T, U, S', T', U' (ces trois derniers non figurés), dont les moments tendent, au-dessous de  $T_{\lambda}$ , à s'aligner suivant l'axe du cristal, antiparallèlement à celui de l'ion R (fig. 1). Ce couplage indirect entre deux ions voisins, tels que R et S, se fait par l'intermédiaire de deux anions D et E. Une interaction positive entre les ions ferreux d'un même plan coordonne les sous-réseaux, de telle sorte que les plans successifs  $\pi_1, \pi'_1, \dots$ , sont aimantés alternativement en sens opposé.

La structure antiferromagnétique est identique à celle que Kœhler et Wollan <sup>(3)</sup> ont indiquée pour  $\text{FeBr}_2$ , à partir de l'analyse du spectre de diffraction neutronique. La température  $T_{\lambda} = 11^{\circ} \text{K}$  du maximum de la susceptibilité du bromure diffère toutefois de la valeur trouvée par les auteurs américains pour la température de Néel ( $25^{\circ} \text{K}$ ).

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) FERRARI et GIORGI, *Atti. Accad. Lincei*, 9, 1929, p. 782; 10, 1929, p. 1134.

(<sup>2</sup>) H. BIZETTE, C. TERRIER et B. TSAÏ, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 895.

(<sup>3</sup>) *Bull. Am. Phys. Soc.*, (2), 1, n° 4, 1956, p. 190.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Anisotropie diélectrique des papiers à 3 400 MHz. Influence de l'humidité.* Note (\*) de MM. ROGER SERVANT et JEAN CAZAYUS-CLAVERIE, présentée par M. Gaston Dupouy.

Nous avons repris, dans la bande des 3 000 MHz, l'étude de l'anisotropie diélectrique des papiers déjà entreprise à notre laboratoire dans la bande des 10 000 MHz (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>).

Le procédé d'étude est toujours celui de « l'échantillon fendu », les blocs de

papier étant présentés avec leurs feuilles soit parallèles soit perpendiculaires au champ électrique du mode  $TE_{01}$  établi dans le mesureur d'ondes stationnaires.

Nous avons retrouvé pour la bande des 9 cm les phénomènes généraux déjà signalés pour la bande des 3 cm : forte biréfringence accompagnée de dichroïsme rectiligne, l'absorption provenant pour sa plus grande part de l'humidité naturelle des papiers (de l'ordre de 6 % en poids).

Nous avons cherché à approfondir les observations déjà relevées par nous <sup>(2)</sup> lors de la dessiccation des papiers. Le tableau ci-après donne une comparaison de divers échantillons (de  $21,5 \times 6,5 \times 2,7$  cm) à leur taux d'humidification normal ( $h$ ) puis complètement desséchés ( $s$ )

		Masse (g).	Masse spécifique.	$\varepsilon''_{  }$	$\varepsilon''_{\perp}$	$n''_{  }$	$n''_{\perp}$	$z''_{  }$	$z''_{\perp}$	$\varepsilon''_{  }$	$\varepsilon''_{\perp}$
Vergé duplicateur	$h \dots$	247	0,65	2,29	1,70	1,51	1,30	0,082	0,015	0,25	0,039
	$s \dots$	230	0,61	1,85	1,49	1,36	1,22	0	0	0	0
Ronéo	$h \dots$	230	0,61	2,22	1,70	1,49	1,30	0,088	0,030	0,26	0,078
	$s \dots$	212	0,56	1,75	1,49	1,32	1,22	0	0	0	0
Pur fil duplicateur	$h \dots$	224	0,59	2,22	1,71	1,49	1,31	0,094	0,024	0,28	0,063
	$s \dots$	207	0,55	1,71	1,49	1,31	1,22	0	0	0	0
Buvard	$h \dots$	154	0,41	1,82	1,48	1,35	1,21	0,067	0,012	0,18	0,027
	$s \dots$	140	0,37	1,46	1,32	1,21	1,14	0	0	0	0
Buvard	$h \dots$	169	0,45	1,91	1,55	1,40	1,25	0,073	0,012	0,20	0,030
	$s \dots$	155	0,41	1,49	1,36	1,22	1,16	0	0	0	0

( $\lambda = 8,8$  cm,  $f = 3410$  MHz)

On peut y relever que, pour les divers papiers examinés, la polarisation spécifique  $[(\varepsilon' - 1/d)]_s$  est toujours du même ordre de grandeur pour chaque azimut, soit 1,30 et 0,85 pour les directions parallèle et perpendiculaire au champ. Ceci semble indiquer que, malgré les variantes de charge et de collage, il existe un constituant principal, les fibres de cellulose, qui apporte sa spécificité et son anisotropie. (Le « feuilletage » des blocs, avec espacement des feuilles de l'ordre du dixième de leur épaisseur, ne produit qu'une anisotropie apparente — dont on pourrait tenir compte <sup>(3)</sup> — mais qui est faible devant l'effet principal.)

D'autre part, on y voit que l'eau adsorbée est responsable de l'absorption. Si l'on désigne par  $p$  % le taux d'humidité en volume, on peut remonter du  $\varepsilon''$  de l'échantillon au  $\varepsilon''_0$  de l'eau seule par

$$\varepsilon''_0 = \frac{100}{p} \varepsilon''.$$

On trouve alors pour tous les échantillons

$$(\varepsilon''_0)_{||} \approx 5,4, \quad (\varepsilon''_0)_{\perp} \approx 1,1.$$

L'ordre de grandeur est bien le même que pour l'eau adsorbée par les gels de silice ou l'alumine <sup>(4)</sup>, mais ici il y a une différentiation suivant les azimuts.

D'autre part, si l'on admet qu'il y a, en première approximation, additivité des polarisations suivant

$$(\varepsilon' - 1)_h = (\varepsilon' - 1)_s + \frac{P}{100} (\varepsilon'_0 - 1)$$

les résultats précédents permettent de remonter à la constante diélectrique de l'eau (ici dispersée dans le papier). On trouve en moyenne

$$(\varepsilon'_0)_H = 11,3 \quad (\varepsilon'_0)_L = 5,5.$$

Ces valeurs, très différentes de la valeur 80 spécifique de l'orientabilité des moments dipolaires, sont tout à fait à rapprocher de celles (10,3-5,6-6,5) trouvées pour l'eau liée du sulfate de lithium hydraté<sup>(5)</sup>.

En résumé, non seulement l'étude des papiers permet d'envisager leur réfractométrie et même leurs « biréfractométrie » aux hyperfréquences, mais encore elle nous paraît susceptible d'apporter des renseignements nouveaux, d'ordre théorique, sur le mécanisme de fixation de l'eau par la cellulose. Qu'il s'agisse d'eau liée stœchiométriquement ou topochimiquement<sup>(6)</sup>, nos mesures semblent apporter la preuve d'un « blocage anisotrope » des molécules d'eau.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(1) R. SERVANT et J. GOUGEON, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2318.

(2) R. SERVANT et J. GOUGEON, *Comm. Soc. Fr. Physique*, 31 mai 1956; *J. de Phys.*, 18, 1957, p. 11 S.

(3) G. P. DE LOOR, *Thèse*, Leiden, 1956, p. 29.

(4) R. FREYMAN, in *Études des molécules d'eau dans les solides, par les ondes électromagnétiques*, C. N. R. S., Paris, 1953, p. C 30; J. LE BOT, *Thèse*, Paris, 1954, p. 82.

(5) W. A. WOOSTER, in *Études des molécules d'eau dans les solides, par les ondes électromagnétiques*, C. N. R. S., Paris, 1953, p. C 24.

(6) G. CHAMPETIER, *Chimie macromoléculaire*, Paris, 1957.

OPTIQUE. — *Sur la réalisation de polariseurs pour l'ultraviolet*. Note (\*)  
de M<sup>lles</sup> YOLANDE BOURIAU et JACQUELINE LENOBLE, présentée par  
M. Armand de Gramont.

Après avoir étudié la transmission de diverses colles optiques dans l'ultraviolet, on décrit des polariseurs en spath collés à la gédamine. Jusqu'à 2 500 Å, leur transmission est supérieure à 50 % pour la vibration parallèle au plan de section principale et nulle pour la vibration perpendiculaire.

La polarisation par réflexion est en principe utilisable dans tout le spectre, mais elle présente de graves inconvénients (déviation de la direction de propagation incidente, perte de lumière importante); la polarisation par dichroïsme est actuellement limitée au seul domaine visible et, malgré



quelques essais intéressants <sup>(1)</sup>, on ne dispose pas encore de lames polaroïdes pour l'ultraviolet.

Le spath, sous des épaisseurs de quelques centimètres, présente une bonne transparence dans l'ultraviolet jusqu'à 2 500 Å et les polariseurs type Glan ou Foucault à couche d'air sont utilisables dans cette région du spectre; mais ils présentent l'inconvénient d'avoir un champ très petit; de plus les réflexions parasites sur les surfaces air-spath sont gênantes.

Pour réaliser un polariseur du type Nicol ou Glazebrook, il faut disposer d'une colle transparente à l'ultraviolet. Le baume de Canada, généralement employé pour les polariseurs destinés au visible, devient totalement absorbant dès le proche ultraviolet. La glycérine a souvent été utilisée

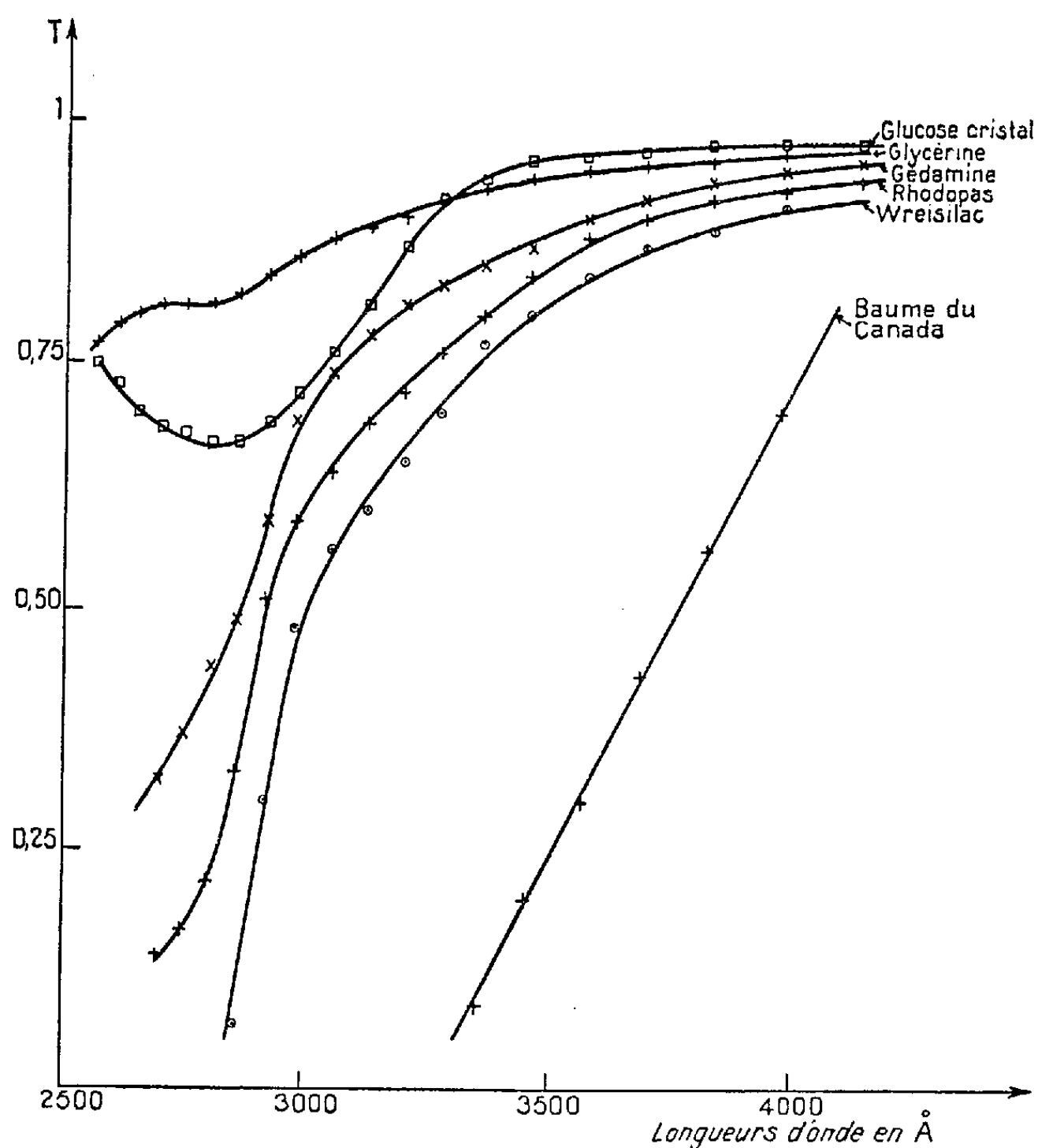


Fig. 1.

pour assembler les deux moitiés des polariseurs destinés à l'ultraviolet; mais, comme elle reste liquide, au bout de peu de temps elle coule, laissant entrer de l'air. Le glucose cristal bien transparent à l'ultraviolet peut également être utilisé, mais sa grande viscosité rend son emploi délicat;

il ne permet pas de réaliser de bons collages, car des bulles d'air restent emprisonnées entre les deux surfaces collées. Parmi les résines synthétiques actuellement utilisées comme colles optiques <sup>(2)</sup> il en existe assez peu qui soient transparentes dans l'ultraviolet. La figure 1 et le tableau donnent le facteur de transmission d'un certain nombre de colles sous une épaisseur de 1 mm. La gédamine, qui est une solution d'une résine urée-formol dans l'alcool butylique, semble être la plus transparente des colles étudiées, après la glycérine et le glucose cristal; en couche mince, comme celle qui est réalisée dans un collage, la gédamine transmet intégralement la radiation 2 537 Å; après 15 h d'exposition au rayonnement ultraviolet, la transmission ne semble pas modifiée. Les essais de collage à la gédamine paraissent très satisfaisants; le collage se fait très bien à froid, sans bulles d'air, et les pièces collées sont parfaitement adhérentes au bout de quelques jours.

*Facteurs de transmission pour des épaisseurs de colle de 1 mm.*

Longueurs d'onde (Å).	Baume du Canada.	Stratyl A 28.	Géon en solution dans le toluène à 50 %.	Urée formol (Wreisilac).	Rhodopas M 60 A.	Gédamine.	Glucose cristal.	Glycérine.
4 125...	—	—	0,82	—	0,94	0,96	0,98	—
3 970...	0,70	0,93	0,77	0,91	0,93	0,95	0,98	0,97
3 820...	0,56	0,90	0,71	0,89	0,92	0,94	0,98	0,96
3 685...	0,43	0,75	0,63	0,87	0,90	0,92	0,97	0,96
3 565...	0,30	0,64	0,55	0,84	0,88	0,90	0,97	0,95
3 450...	0,20	0,27	0,48	0,80	0,84	0,87	0,96	0,94
3 355...	0,09	0,02	0,42	0,77	0,80	0,85	0,94	0,93
3 270...	—	—	0,37	0,70	0,76	0,83	0,92	0,92
3 195...	—	—	0,32	0,65	0,72	0,81	0,87	0,90
3 120...	—	—	0,22	0,60	0,69	0,78	0,81	0,89
3 050...	—	—	0,12	0,56	0,64	0,74	0,76	0,88
2 980...	—	—	0,05	0,48	0,59	0,69	0,72	0,86
2 918...	—	—	—	0,30	0,51	0,59	0,69	0,84
2 860...	—	—	—	0,07	0,33	0,49	0,67	0,82
2 805...	—	—	—	—	0,22	0,44	0,67	0,81
2 750...	—	—	—	—	0,17	0,37	0,68	0,81
2 700...	—	—	—	—	0,14	0,32	0,68	0,81
2 650...	—	—	—	—	—	—	0,70	0,80
2 605...	—	—	—	—	—	—	0,73	0,79
2 560...	—	—	—	—	—	—	0,75	0,77

L'indice de réfraction de la gédamine collant deux prismes de verre a été mesuré pour plusieurs longueurs d'onde dans le visible ( $n_D = 1,48$ )

et extrapolé dans l'ultraviolet d'après la formule

$$n = 1,461 + \frac{0,0018}{\lambda^2},$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde en microns. L'angle de coupe  $\alpha$  nécessaire pour avoir un champ symétrique vers  $3\,400\text{ Å}$  a été calculé pour divers types de polariseurs en spath collés à la gédamine; on trouve ainsi :

- pour un glazebrook :  $\alpha = 15^\circ$ ; champ  $\simeq 45^\circ$ ;
- pour un nicol :  $\alpha = 30^\circ$ ; champ  $\simeq 20^\circ$ ;
- pour un nicol à faces normales :  $\alpha = 22^\circ$ ; champ  $\simeq 21^\circ$ .

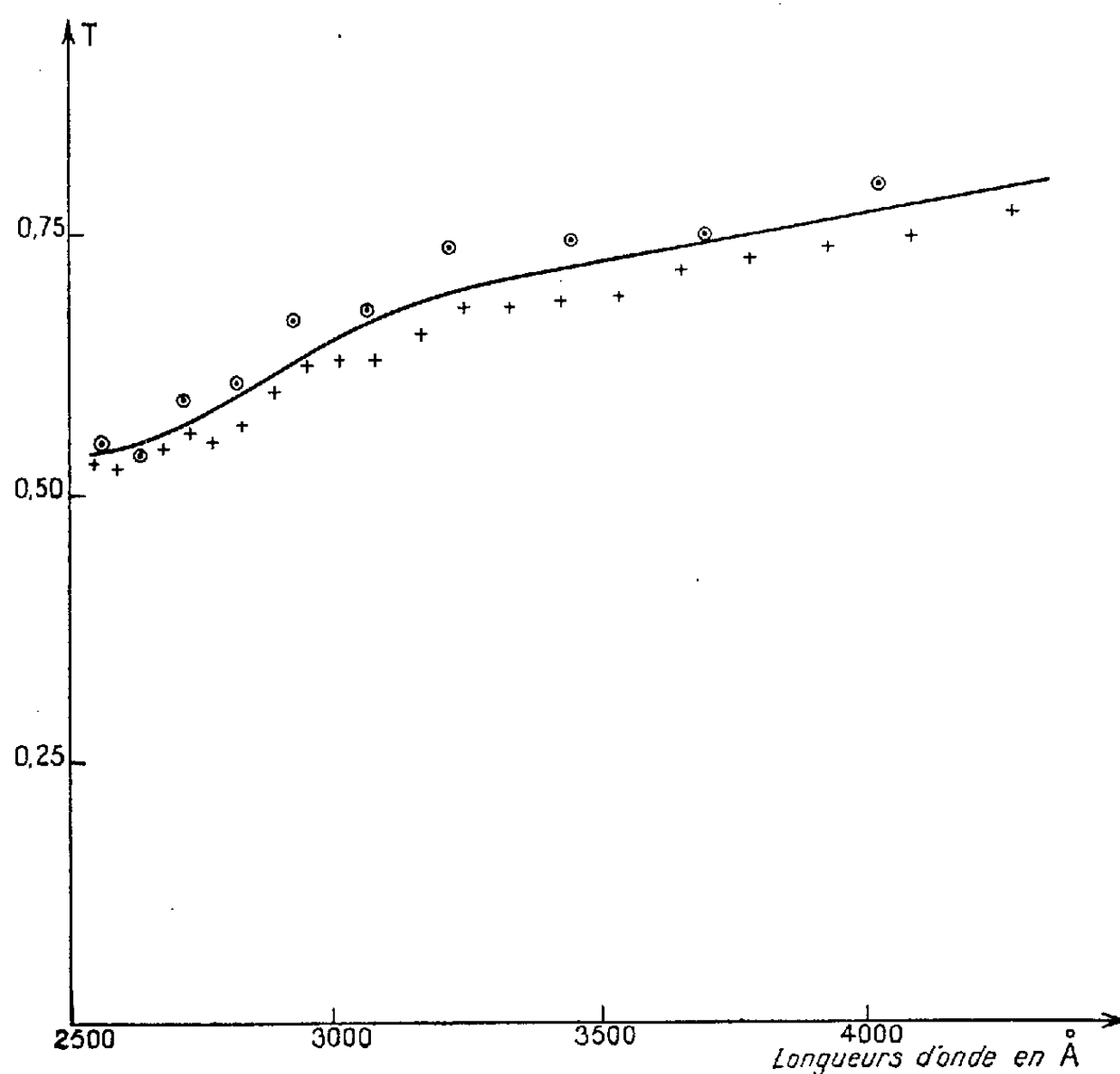


Fig. 2.

Des nicols en spath collés à la gédamine ont été réalisés et la figure 2 donne la courbe de transmission de l'un d'eux pour un rayonnement polarisé dont la direction de vibration est parallèle à la section principale du nicol; deux polariseurs croisés ont une extinction parfaite dans tout le spectre.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) R. BARER, *J. Sc. Inst.*, **26**, 1949, p. 325.

(<sup>2</sup>) Y. BESSE et J. DEMARCQ, *Revue d'Optique*, **35**, 1956, p. 21.

SPECTROSCOPIE. — *Observation spectroscopique d'un changement de phase discontinu et d'un phénomène de trempe dans l'alun de chrome et de potassium.*

Note (\*) de M<sup>me</sup> **LUCIENNE COUTURE**, transmise par M. Jean Cabannes.

L'étude des spectres d'absorption optiques a permis de mettre en évidence l'existence d'un changement de phase discontinu de l'alun de chrome et de potassium à la température de 60°K. Un refroidissement rapide trempe le cristal : le changement de phase n'a pas lieu et le cristal reste indéfiniment dans un état métastable.

*Introduction.* — Les expériences de B. Bleaney (1) ont montré que l'alun de chrome et de potassium subit un changement de phase. Dans les aluns, le niveau de base <sup>2</sup>S de l'ion Cr<sup>+++</sup> est décomposé par le champ cristallin de symétrie ternaire; dans le spectre de résonance paramagnétique de l'alun de Cr K on trouve, à température ordinaire, une seule séparation du niveau de base (0,12 cm<sup>-1</sup> à 290° K) et, à basse température, deux séparations différentes (0,15 et 0,27 cm<sup>-1</sup> à 20° K); quand la température décroît à partir de 160° K les deux spectres coexistent et se substituent progressivement l'un à l'autre.

Les spectres d'absorption optiques des aluns de chrome présentent un groupe de raies fines, caractéristique de l'ion Cr<sup>+++</sup>, dans la région rouge du spectre visible. F. H. Spedding et G. C. Nutting (2) avaient observé une transformation des spectres optiques de l'alun de Cr K se manifestant par la diminution progressive de l'intensité de certaines raies et l'accroissement de l'intensité d'autres raies en fonction de la température. Ils avaient émis l'hypothèse de l'existence d'un niveau électronique de l'ion Cr<sup>+++</sup> distant d'environ 40 cm<sup>-1</sup> du niveau de base, et rejeté celle d'un changement de phase.

Nous avons repris l'étude des spectres d'absorption optiques de monocristaux d'alun de CrK avec une meilleure résolution optique et un meilleur contrôle des températures.

*Observation d'un changement de phase discontinu à 60° K.* — Les figures 1 a, b, c et d représentent des enregistrements microphotométriques des spectres obtenus à différentes températures : en plus d'une modification progressive des spectres en fonction de la température existe une variation discontinue à la température de 60° K; cette variation peut être observée visuellement.

Le nombre d'ondes  $\sigma$ , et la largeur  $l$ , d'une des raies, bien isolée, du spectre ( $\sigma = 14\,858\text{ cm}^{-1}$  à 20° K) varient en fonction de la température T selon les courbes des figures 2 et 3. Le nombre d'ondes présente une discontinuité; la largeur augmente de façon accélérée quand T croît jusqu'à 60° K, puis subit une discontinuité; elle reste ensuite constante sur un grand intervalle de température, puis croît de nouveau.

Certaines raies (par exemple la raie de nombre d'ondes  $\sigma = 14\,858\text{ cm}^{-1}$  à  $20^\circ\text{ K}$ ) ont une intensité qui décroît avec la température, tandis que

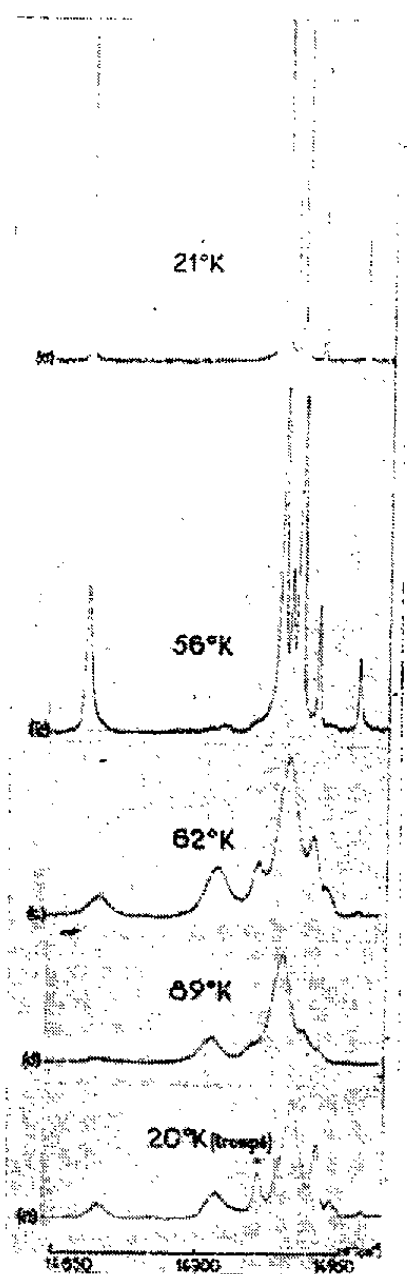


Fig. 1

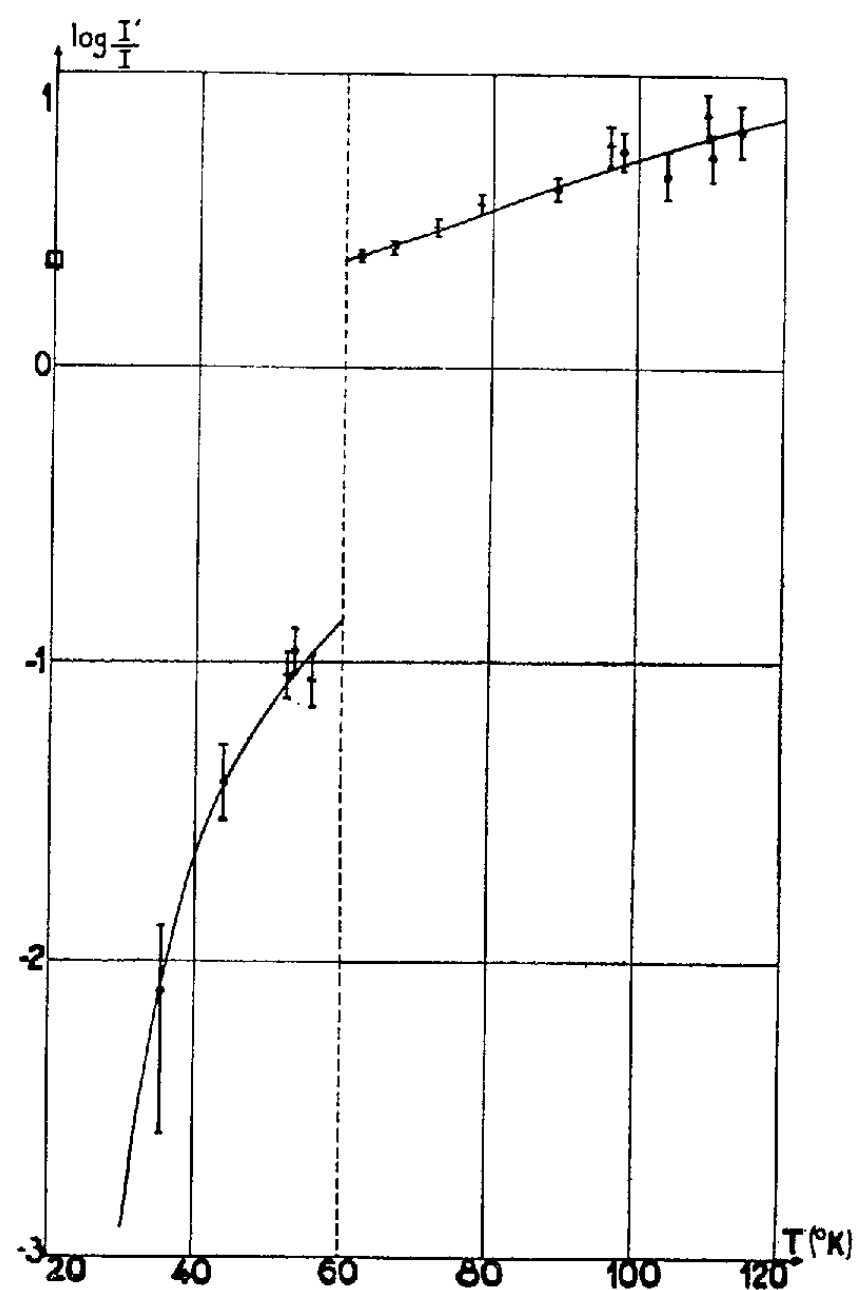


Fig. 4.

d'autres (par exemple la raie de nombre d'ondes  $\sigma = 14\,903\text{ cm}^{-1}$  à  $70^\circ\text{ K}$ ) ont une intensité qui croît. La figure 4 donne le rapport d'intensité  $I'/I$  de ces deux raies en fonction de  $T$ .

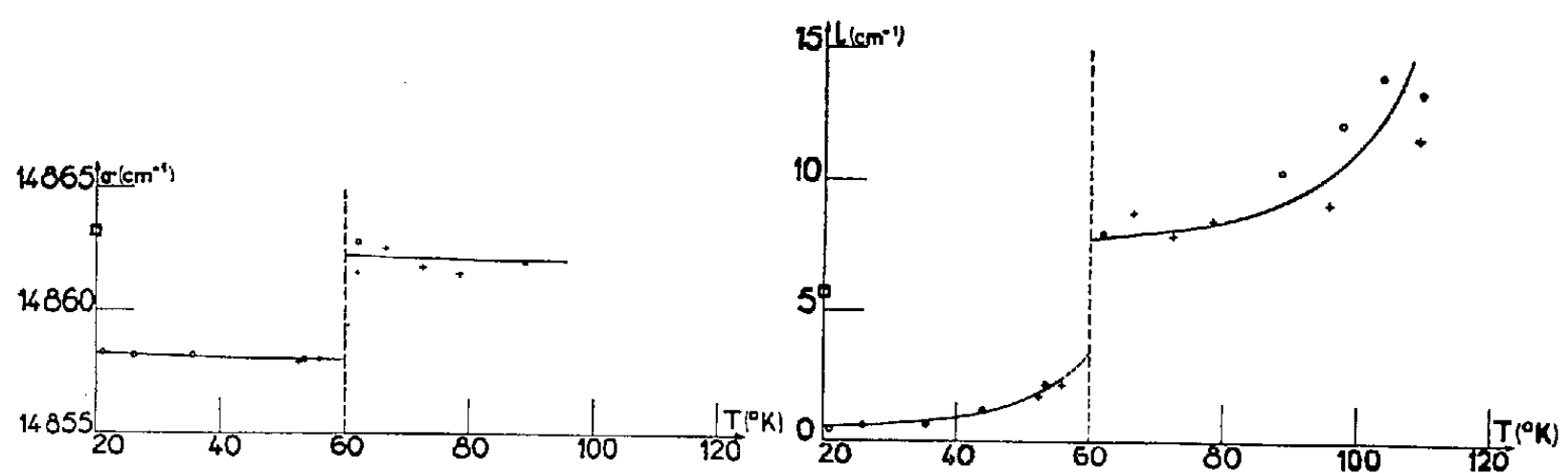


Fig. 2.

Fig. 3.

L'alun de Cr K subit donc un changement de phase à  $60^\circ\text{ K}$ ; la discontinuité des grandeurs physiques considérées ci-dessus indique que ce

changement de phase est du premier ordre. On peut donc désigner par phase I la phase stable au-dessus de 60° K et par phase II la phase stable au-dessous de 60° K. Cependant le changement de phase « se prépare » dès la température de 40° K.

*Observation d'un phénomène de trempe.* — Par un refroidissement rapide du cristal (la température décroissant de 190 à 20° K en moins de quelques minutes) on peut tremper le cristal : le changement de phase ne se produit pas. La figure 1 e montre le spectre d'un cristal trempé à la température de 20° K; il est très semblable au spectre du cristal pour une température juste au-dessus du point de transition. Les points correspondant aux grandeurs  $\sigma$ ,  $l$  et  $I'/I$  de la phase I trempée à 20° K sont représentés par des carrés sur les figures 2, 3 et 4. Le nombre d'ondes et le rapport des intensités des raies sont égales à leurs valeurs dans la phase I à la température du point de transition; seule la largeur des raies est un peu plus faible; ceci montre que le cristal est « gelé » dans l'état qu'il présentait juste au-dessus du point de transition.

Signalons enfin que l'on peut obtenir à 20° K, des cristaux présentant un spectre composé à la fois des raies caractéristiques de la phase non trempée (*fig. 1 a*) et de celles caractéristiques de la phase trempée (*fig. 1 e*), et ceci en toute proportion. Le spectre de la figure 1 a lui-même, correspondant à un refroidissement de l'échantillon de 77 à 20° K en 10 mn, présente, en très faible proportion, les raies relatives au cristal trempé. L'état physique du cristal à basse température dépend donc de son mode de refroidissement, principalement au voisinage de son point de transformation.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Proc. Roy. Soc., A*, **204**, 1950, p. 203.

(<sup>2</sup>) *J. Chem. Phys.*, **3**, 1935, p. 369.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Absorption et luminescence des cristaux de benzène et de deutérobenzène à 20° K.* Note (\*) de MM. ADNAN ZMERLI, HENRI POULET et PAUL PESTEL, transmise par M. Jean Cabannes.

La transition interdite  $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$  donne deux composantes dipolaires, séparées de 40 cm<sup>-1</sup>, respectivement parallèles aux axes  $a$  et  $c$  du cristal. Intervention des fréquences de libration des molécules. Altération de la structure vibrationnelle du spectre d'absorption par effet Craig-Hobbins. En l'absence d'oxygène, on obtient le spectre de luminescence de l'exciton; l'oxygène adsorbé inhibe ce spectre.

Contrairement aux autres molécules aromatiques la molécule libre de benzène a été bien étudiée tant en absorption infrarouge et ultraviolette qu'en effet Raman et en luminescence. On peut donc espérer profiter de la

connaissance des vibrations et de la symétrie de la transition électronique attribuée unanimement à un niveau excité  ${}^1B_{2u}$  pour interpréter les spectres d'absorption et de luminescence du cristal.

Nous avons étudié de même des cristaux d'hexadeutérobenzène afin de vérifier les conclusions obtenues avec le benzène; quant à la molécule libre  $C_6D_6$ , elle avait déjà donné lieu à une étude approfondie et concluante des symétries des vibrations et du niveau électronique <sup>(1)</sup>.

En 1951, Prikhotjko et ses collaborateurs <sup>(2)</sup> ont montré que la transition électronique pure,  $O'' \rightarrow O'$ , interdite dans le cas de la molécule libre, apparaît dans le cristal à cause des actions intermoléculaires; leurs mesures, faites à 77° K, montraient que le niveau se sépare en deux composantes, respectivement parallèles à deux axes du cristal. Davydov <sup>(3)</sup> a fait la même année la théorie de ce résultat expérimental et en a déduit que le niveau électronique  ${}^1B_{2u}$  doit donner deux niveaux correspondant à deux transitions dipolaires respectivement parallèles aux axes  $a$  et  $c$  du cristal de symétrie  $D_{2h}$ . Cependant, Prikhotjko n'était pas certaine de l'orientation de son échantillon et il semble que ses conclusions aient été dictées par la théorie de Davydov. D'autre part, des mesures plus récentes sur la structure du cristal montrent que la molécule perd sa symétrie  $D_{6h}$  dans le réseau et ne conserve qu'un centre de symétrie <sup>(4)</sup>. Fox et Schnepf, reprenant les calculs de Davydov en tenant compte de ce nouveau résultat, ont montré qu'on doit trouver trois composantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  <sup>(5)</sup>.

Afin de bénéficier de la meilleure résolution, obtenue à très basse température, nous avons fait nos mesures à 20° K et nous nous sommes attachés à orienter convenablement les échantillons.

L'utilisation d'un compensateur en quartz nous a permis d'établir que le cristal, orthorhombique, a une biréfringence positive et qu'il cristallise bien en lames minces perpendiculairement à l'axe  $b$ .

ABSORPTION. — Le premier spectre d'absorption de  $C_6H_6$  à 20° K a été obtenu par Kronenberger dès 1930 en lumière non polarisée <sup>(6)</sup>. Nous avons retrouvé les raies publiées par cet auteur; nous avons obtenu des spectres d'absorption en lumière polarisée de  $C_6H_6$  et de  $C_6D_6$ ; leurs transitions à l'état de vapeur sont distantes de  $200\text{ cm}^{-1}$ , on doit s'attendre à obtenir le même intervalle pour les cristaux; c'est bien ce qu'on observe : les deux premières raies vers le visible sont situées à  $37\,798\text{ (C}_6\text{H}_6\text{)}$  et à  $38\,000\text{ cm}^{-1}\text{ (C}_6\text{H}_6\text{)}$ . L'analyse du groupe de raies constituant la transition électronique pure montre que, pour les deux cristaux, la première raie est polarisée parallèlement à  $a$ . Cette raie est suivie, à  $40\text{ cm}^{-1}$ , par une deuxième polarisée parallèlement à  $c$  ( $37\,842$  pour  $C_6H_6$  et  $38\,040$  pour  $C_6D_6$ ).

Les deux raies correspondant à la transition  $O'' \rightarrow O'$  de l'exciton sont accompagnées de sept raies d'intensité plus faible qui pourraient corres-

pondre à une structure vibrationnelle due aux pivotements des molécules de benzène autour de leurs axes d'inertie. Si l'on utilise les résultats obtenus par Mizushima concernant la variation de ces fréquences avec la température, l'accord obtenu paraît suffisant pour justifier l'explication proposée.

Vers les fréquences plus élevées, le spectre d'absorption ne présente pas rigoureusement la régularité attendue pour les progressions observées :  $O' + e_g^+ + pa_{1g}$  ( $p = 0, 1, 2, \dots$ ) et  $O' + qa_{1g}$  ( $q = 1, 2, \dots$ ) dues aux vibrations internes des molécules. Cela n'est pas surprenant, car si les intervalles de progression dans la vapeur ou les solutions sont constants, les calculs détaillés de Craig et Hobbins (7) sur le cristal d'anthracène montrent que les actions intermoléculaires responsables de l'effet Davydov peuvent altérer ces intervalles d'une façon non négligeable.

**LUMINESCENCE.** — Nous avons déjà, dès 1955, publié un spectre de luminescence du cristal de  $C_6H_6$  (8); l'impossibilité de le raccorder simplement au spectre d'absorption par une fréquence de vibration interne de la molécule nous avait fait envisager successivement deux hypothèses différentes; c'est en grande partie pour les vérifier que nous avons d'ailleurs entrepris l'étude de  $C_6D_6$ .

Nous obtenons maintenant plusieurs spectres de luminescence différents pour chaque cristal, selon les conditions expérimentales.

*a. Cas des monocristaux (spectre d'exciton).* — Les spectres sont très faciles à expliquer; les raies se déduisent des deux transitions  $O' \rightarrow O''$  (37 798 et 37 842 pour  $C_6H_6$ ; 38 000 et 38 040 pour  $C_6D_6$ ) en leur enlevant des combinaisons des fréquences de vibrations internes de symétries  $e_g^+$  et  $a_{1g}$  de l'état fondamental (608 et 992 pour  $C_6H_6$ ; 577 et 943 pour  $C_6D_6$ ). Le fait que nous n'ayions pas trouvé de transition parallèle à  $b$  vient probablement de ce que cette transition est très faible, la structure de la maille élémentaire étant telle que les 4 mol de la maille sont 2 à 2 d'orientation sensiblement parallèle.

*b. Cas de polycristaux obtenus par refroidissement rapide.* — Pour  $C_6H_6$ , nous avons obtenu à nouveau le spectre de 1955. Le spectre de  $C_6D_6$  est superposable en grande partie à celui de  $C_6H_6$  si on lui fait subir une translation de  $200\text{ cm}^{-1}$  vers les basses fréquences. Les deux spectres commencent à  $700\text{ cm}^{-1}$  environ de la première raie d'absorption : à 37 112 ( $C_6H_6$ ) et à 37 304 ( $C_6D_6$ ). Leur structure est extrêmement compliquée.

*c. Cas des polycristaux dans le vide.* — Si l'on dégage le benzène et si on le maintient sous vide lors de l'exposition à la lumière excitatrice, on obtient le même spectre de luminescence que dans le cas des monocristaux; nous pensons que le spectre du cas *b* était dû à la présence d'air



adsorbé. Nous avons déjà obtenu des résultats analogues dans le cas du naphthalène <sup>(9)</sup>.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) Les 2 g de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> dont nous disposions ont été préparés par M. L. Pichat.

(<sup>2</sup>) *J. Phys. Exp. et Théor. U. R. S. S.*, **21**, 1951, p. 665.

(<sup>3</sup>) *Ibid.*, **21**, 1951, p. 673.

(<sup>4</sup>) E. G. Cox et J. A. SMITH, *Nature*, **73**, 1954, p. 173.

(<sup>5</sup>) *J. Chem. Phys.*, **23**, 1955, p. 767.

(<sup>6</sup>) *Z. Phys.*, **63**, 1930, p. 494.

(<sup>7</sup>) *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 539, 2309, 2319.

(<sup>8</sup>) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1987; **241**, 1955, p. 29; *Ann. Phys.*, **10**, 1955, p. 1079.

(<sup>9</sup>) *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1506.

IONOSPHERE. — *Sur la diffusion des ondes électriques de très grande fréquence dans l'ionosphère.* Note (\*) de M. THÉODORE V. IONESCU, présentée par M. Eugène Darmois.

On montre que la diffusion des ondes électriques de très grande fréquence peut être expliquée au moyen des ions négatifs moléculaires d'oxygène, qui possèdent des périodes propres de vibration et sont engendrés en grand nombre à des hauteurs de 50 à 90 km.

1. D. K. Bailey, R. Bateman et R. C. Kirby ont étudié, récemment (<sup>1</sup>), la diffusion des ondes électriques dans la région inférieure de l'ionosphère et ont présenté les résultats obtenus avec les fréquences suivantes : 24,325 MHz ( $\lambda = 12,33$  m); 27,775 MHz ( $\lambda = 10,80$  m); 49,80 MHz (6,02 m) et 107,80 MHz ( $\lambda = 2,78$  m).

En mesurant les intensités des ondes diffusées à des distances supérieures à 1 000 km en interprétant les résultats obtenus, ils en tirent la conclusion qu'aucune des théories actuelles ne saurait expliquer ces résultats d'une manière satisfaisante. Selon ces théories, la diffusion des ondes serait due à la structure de l'ionosphère qui serait ou granulaire, ou bien tourbillonnaire.

Dans la présente Note, je me propose de montrer, en me basant sur des observations et des mesures effectuées au laboratoire, que la diffusion des ondes électriques dans l'ionosphère, peut être expliquée d'une manière tout à fait différente, qui permet en même temps de calculer la valeur de la puissance diffusée. Dès 1930, C. Mihul et moi-même avons montré (<sup>2</sup>) que, dans l'air ionisé, sous des pressions inférieures à  $10^{-3}$  mm Hg et soumis à l'action d'un champ électrique de très haute fréquence, on peut mettre en évidence une fréquence propre, correspondant à  $\lambda = 9$  m et indépendante du courant qui produit l'ionisation. Plus tard, V. Majeru a trouvé toute une série de fréquences propres comprises entre  $\lambda = 2$  m et  $\lambda = 4$  m, d'abord dans l'air et ensuite dans

l'hydrogène. V. P. Mihul et moi-même avons trouvé dans l'hydrogène plus de quarante fréquences propres entre  $\lambda = 2$  m et  $\lambda = 20$  m. J'ai attribué les fréquences trouvées dans l'air aux ions négatifs moléculaires d'oxygène ( $O_2^-$ ) et celles trouvées dans l'hydrogène aux ions négatifs moléculaires d'hydrogène ( $H_2^-$ ).

Elles sont engendrées quand le moment magnétique de la molécule d'oxygène subit une variation de direction dans le champ magnétique produit par l'électron attaché à la molécule (<sup>3</sup>). Les longueurs d'onde correspondant à ces fréquences sont données par les formules

$$(a) \quad \begin{cases} \lambda' = \frac{ch}{2,58 \times 2\mu_B^2 \left[ \sqrt{\frac{K+2}{K+1}} - \sqrt{\frac{1}{K(K+1)}} \right] \left[ \frac{h}{4\pi^2 m B K (K+1)} \right]^{\frac{3}{2}}}, \\ \lambda'' = \frac{ch}{2,58 \times 2\mu_B^2 \left[ \sqrt{\frac{1}{K(K+1)}} - \sqrt{\frac{K-1}{K}} \right] \left[ \frac{h}{4\pi^2 m B K (K+1)} \right]^{\frac{3}{2}}}, \end{cases}$$

où  $\mu_B$  représente le magnéton de Bohr, les autres symboles représentant des constantes habituelles de la spectroscopie moléculaire.

$\lambda'$  correspond aux transitions  $K+1 \rightarrow K$  et  $\lambda''$  aux transitions  $K \rightarrow K-1$ . Les longueurs d'ondes calculées (en mètres) parmi lesquelles on retrouve aussi les longueurs indiquées par Bailey, Bateman et Kirby, sont :

K.....	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.
$\lambda'$ .....	13,3	10,9	9,02	7,55	6,37	5,43	4,67	4,04	3,52	3,09	2,72
$\lambda''$ .....	12,47	10,22	8,47	7,13	6,04	5,16	4,45	3,88	3,37	2,96	2,61

L'étude de la constante diélectrique et de la conductivité de l'oxygène ( $\lambda = 9$  m) et de l'hydrogène ( $\lambda = 9$  m), ionisés, montre que bien que les fréquences propres peuvent être calculées par les formules ci-dessus, les courbes qui les représentent en fonction de la longueur d'onde gardent l'allure indiquée par la théorie classique. C'est pourquoi, j'admettrai, dans ce qui suit, que la diffusion aussi peut être calculée par la méthode classique.

La puissance diffusée par 1 ml de l'ionosphère traversant 1 cm<sup>2</sup> normalement à la direction de propagation à  $r$  cm de distance, sera donnée par

$$I_K = \frac{c E_d^2}{4\pi} = \frac{\sin^2 \theta \omega^4 e^4 E_i^2 N_K^2}{4\pi c^3 r^2 m^2 [(\omega_0 - \omega)^2 + \rho^2 \omega^2]},$$

où  $E_i$  est le champ de l'onde incidente,  $E_d$  le champ diffusé à la distance  $r$  (quand le rayon vecteur fait avec  $E_i$  l'angle  $\theta$ ),  $\omega_0/2\pi$  la fréquence des ions négatifs correspondant à un  $K$  déterminé,  $N_K$  le nombre des ions négatifs dans 1 ml pour le même  $K$ , et  $\rho$  un coefficient de frottement rapporté à la masse de l'électron.

Dans l'étude mentionnée <sup>(2)</sup>, on a trouvé expérimentalement  $\rho \approx \omega_0$  aussi bien pour  $O_2^-(\lambda=9 \text{ m})$  que pour  $H_2^-(\lambda=9,5 \text{ m})$ . Dans ces conditions, et pour les fréquences indiquées par B, B et K,  $I_K$  se réduit à  $I_K = (\sin^2 \theta e^4 E_i^2 N_K^2) / (4 \pi c^3 m^2)$ , puisque  $\omega = \omega_0$ .

Le rapport des intensités  $I_K$  et  $I_{K_1}$ , correspondant aux fréquences propres  $\nu_K$  et  $\nu_{K_1}$  des ions négatifs aux nombres quantiques de rotation K et  $K_1$ , sera

$$(\beta) \quad \frac{I_K}{I_{K_1}} = \left( \frac{N_K}{N_{K_1}} \right)^2.$$

Dans le cas envisagé,  $N_K$  sera calculé par la formule

$$N_K = (2M + 1) \frac{N h c B}{k T} e^{-\frac{3}{2} B K (K+1) \frac{h c}{k T}},$$

où N est le nombre total des ions négatifs dans 1 ml,  $(3/2) h c B K (K+1)$  l'énergie totale de l'ion négatif dont le moment cinétique total est M.

Bien qu'un ion négatif puisse occuper  $2M + 1$  positions dans le champ magnétique terrestre, les enregistrements ionosphériques montrent que ces ions sont généralement groupés de manière à ce que M soit ou normal, ou bien parallèle, au champ terrestre. Nous admettrons donc que, dans ce cas aussi,  $N_K$  est proportionnel à  $2M + 1$ .

En calculant, pour les fréquences indiquées dans le mémoire de B, B et K, le rapport des intensités diffusées, au moyen des formules ( $\beta$ ), pour  $T = 200^\circ K$ , on trouve les valeurs suivantes en décibels :

$$\frac{I_{27,7 \text{ MHz}}}{I_{49,84 \text{ MHz}}} = 11,8, \quad \frac{I_{49,80 \text{ MHz}}}{I_{107,8 \text{ MHz}}} = 32,2, \quad \frac{I_{27,7 \text{ MHz}}}{I_{107,8 \text{ MHz}}} = 43,6,$$

tandis que B, B et K donnent les valeurs de 16, 30 et 47 dB (*fig. 19*, à la page 1190 du Mémoire mentionné) <sup>(1)</sup>; ces valeurs sont les résultantes des champs électriques et de leurs phases diffusées dans toute la région traversée par le faisceau incident.

Je pense qu'il y aurait intérêt à étendre l'étude de la diffusion des ondes électriques à toutes les fréquences résultant des formules ( $\alpha$ ) entre 20 et 150 MHz.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(1) *Proc. Inst. Rad. Engrs.*, 43, 1955, p. 1181.

(2) *J. Phys. Rad.*, 6, 1935, p. 35.

(3) TH. V. IONESCU, *Revue de Physique* (Académie de la République Populaire Roumaine, 1, 1956, p. 19).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Excitation coulombienne de l'osmium*. Note (\*)  
de MM. **ROLAND BARLOUTAUD**, **PIERRE LEHMANN** et **ANTOINE LÉVÊQUE**,  
présentée par M. Francis Perrin.

L'excitation coulombienne de l'osmium a permis de mettre en évidence :

- 1° le premier niveau de  $^{188}\text{Os}$  à 155 keV;
- 2° les deux premiers niveaux  $2^+$  de  $^{190}\text{Os}$  à 190 et 570 keV;
- 3° les deux premiers niveaux  $2^+$  de  $^{192}\text{Os}$  à 206 et 496 keV.

Les probabilités réduites de transition ont été mesurées.

N. P. Heydenburg et G. M. Temmer <sup>(1)</sup> ont mis en évidence, par excitation coulombienne de l'osmium avec des  $\alpha$  de 3 MeV, des  $\gamma$  de 158, 180, 188 et 202 keV; les schémas des niveaux des isotopes de l'osmium d'abondance isotopique non négligeable, connus par radioactivité, sont indiqués sur la figure 1a.

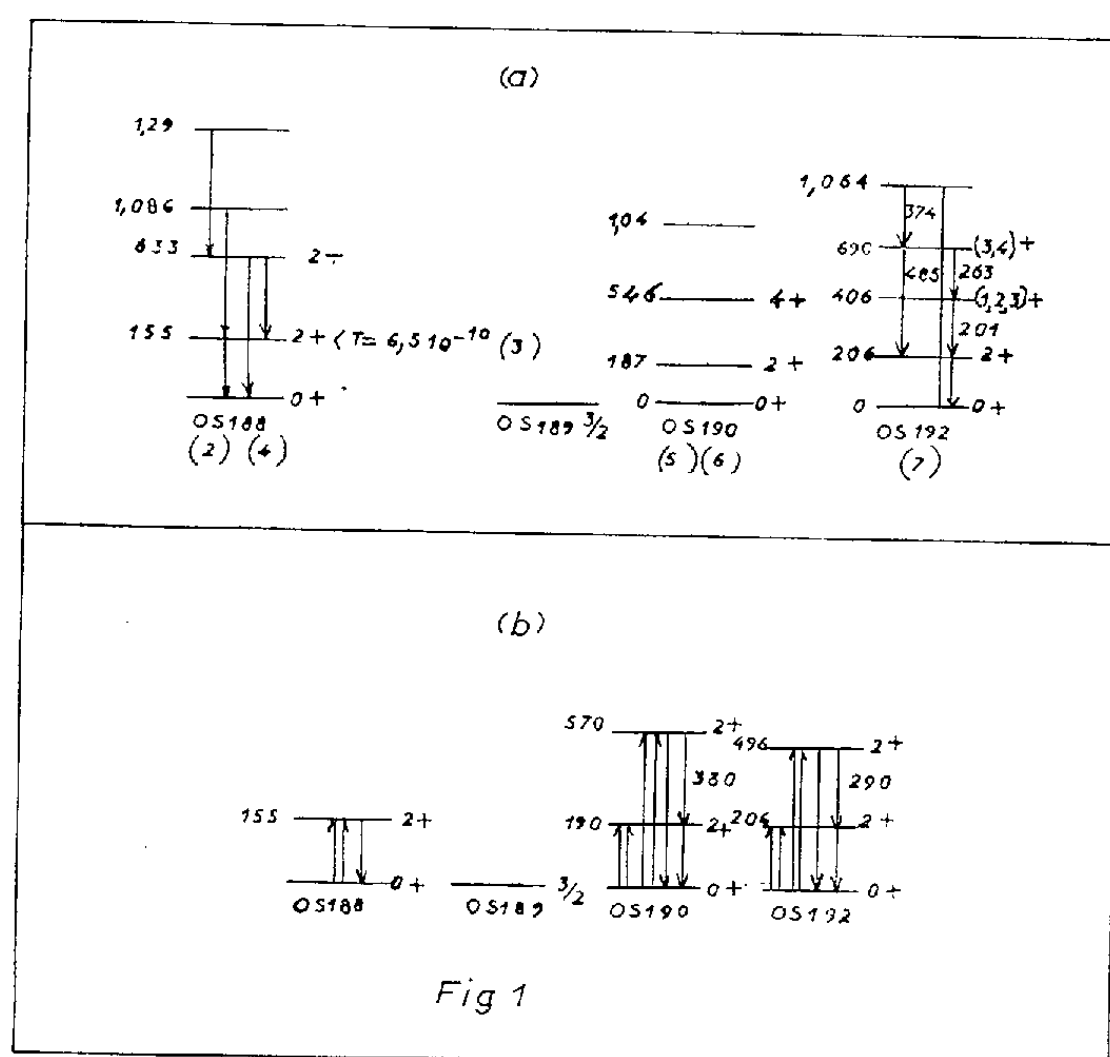


Fig 1

Nous avons repris cette étude en bombardant avec des protons de 4 MeV des cibles épaisses de poudre d'osmium comprimée et en détectant les rayonnements par des scintillateurs associés à des circuits de coïncidence ( $\tau = 10^{-8}$  s). Un second circuit avec un retard de  $10^{-7}$  s nous permettait de mesurer simultanément les coïncidences fortuites.

La figure 2 montre le spectre des rayonnements  $\gamma$  émis. En dehors du rayonnement X, les pics à 155, 190, 206 keV correspondent respectivement

aux premiers niveaux de  $^{188}\text{Os}$ ,  $^{190}\text{Os}$  et  $^{192}\text{Os}$ . On observe aussi sur ce spectre des  $\gamma$  de 290, 380, 500 ( $^{12}$ ) et 580 keV, d'intensité beaucoup plus faible. Nous avons par ailleurs mesuré le spectre en coïncidence avec des rayonnements  $\gamma$  détectés dans une bande d'environ 15 keV de largeur variant entre 80 et 300 keV. Ceci nous a permis de constater l'existence de coïncidences 206, 290, 190 et 380 keV. Les amplitudes des pics du spectre en coïncidence à 290 et 380 keV présentent en effet des maxima lorsque la bande est centrée respectivement sur 206 et 190 keV. Nous n'avons pu encore mettre en évidence de  $\gamma$  en coïncidence avec le  $\gamma$  de 155 keV. De plus, aucun pic important n'a pu être attribué à  $^{189}\text{Os}$ .

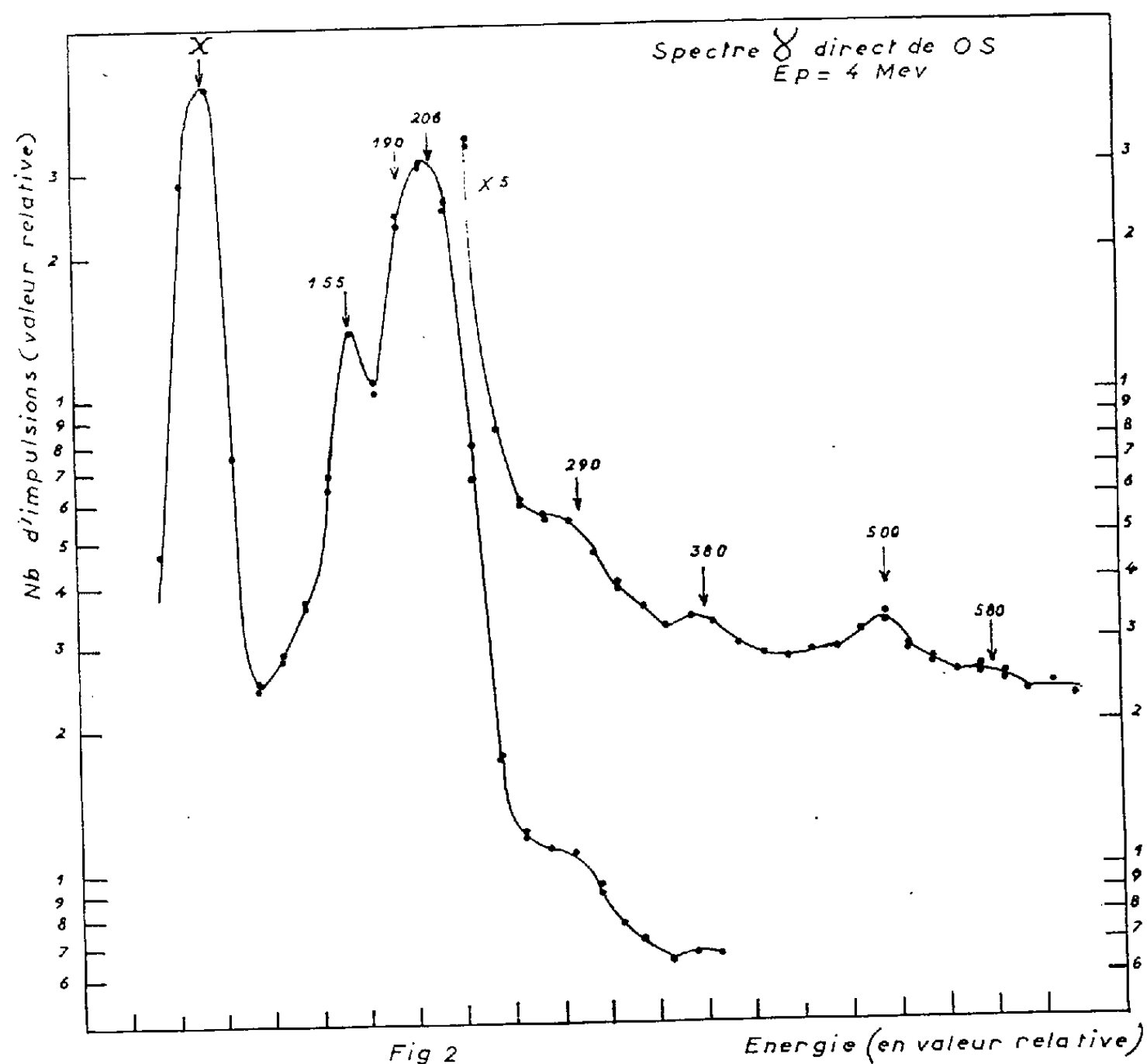


Fig 2

Afin de mesurer l'intensité de chaque rayonnement  $\gamma$  émis, le spectre direct, soustrait du bruit de fond, entre 150 et 220 keV, a été décomposé en trois pics de 206, 190 et 155 keV à l'aide des spectres de  $\gamma$  connus ( $^{114}\text{In}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ). L'intensité des  $\gamma$  de 290 et 380 keV a été mesurée à la fois en spectre direct et en coïncidence; les deux mesures concordent à 30 % près.

Les rayonnements  $\gamma$  de 290 et 500 keV d'une part, et de 380 et 580 keV d'autre part, peuvent s'interpréter comme correspondant aux transitions au

premier niveau et au fondamental des seconds niveaux  $2^+$  à 496 et 570 keV dans  $^{192}\text{Os}$  et  $^{190}\text{Os}$ ; ces niveaux ont été portés sur la figure 1 b.

Les résultats obtenus dans le cas de  $^{192}\text{Os}$  ne sont explicables par le schéma de la figure 1 a que si l'ordre des transitions de 283 et 201 keV est inversé, hypothèse non exclue dans la référence (<sup>7</sup>). Dans ces conditions, le deuxième niveau serait à 489 keV, ce qui est compatible avec nos valeurs d'énergie : néanmoins, la non-observation du  $\gamma$  de 489 keV par ces auteurs (<sup>7</sup>) s'accorde difficilement avec nos résultats. Pour  $^{190}\text{Os}$  le second niveau à 570 keV ne peut s'identifier à celui de la figure 1 a à cause de l'énergie et du spin.

Le tableau donne les intensités et les probabilités des diverses transitions mises en évidence (nous avons supposé que les transitions de 290 et 380 keV étaient purement  $E_2$ ).

Noyau.....	$^{188}\text{Os.}$	$^{190}\text{Os.}$			$^{192}\text{Os.}$		
		190	380	570	206	290	500
Énergie de la transition.	155						
Nombre de $\gamma$ émis par $\mu\text{c}$ à 4 keV (cible épaisse).	$5,4 \cdot 10^5$	$8,7 \cdot 10^5$	$6,5 \cdot 10^3$	$\sim 4 \cdot 10^3$	$11,8 \cdot 10^5$	$11,4 \cdot 10^3$	$14,2 \cdot 10^3$
$\varepsilon \left( \frac{BE_2}{e^2} \right)_{\text{exc}}$ en $10^{-48} \text{ cm}^4$ .	1,91	1,74	0,07	0,043	1,60	0,05	0,07
$\alpha_{\text{tot}}$ .....	0,82	0,40	0,03	$\sim 0$	0,30	0,10	$\sim 0$
$\left( \frac{BE_2}{e^2} \right)_{\text{des}}$ au fond.....	0,695	0,49	—	0,023	0,42	—	0,025
$t_{\text{tot}}$ pour les premiers niveaux .....	$5 \cdot 10^{-10}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$	—	—	$2,8 \cdot 10^{-10}$	—	—
$\left( \frac{BE_2}{e^2} \right)_{\text{des } 2^+ \rightarrow 2^+}$ .....	—	—	0,28	—	—	0,27	—
$\frac{BE_2 \text{ des } 2^+ \rightarrow 2^-}{BE_2 \text{ des } 2^+ \rightarrow 0}$ .....	—	—	0,57	—	—	0,64	—

La période que nous déduisons pour le premier niveau de  $^{188}\text{Os}$  est en bon accord avec la référence (<sup>3</sup>), les erreurs sur les probabilités de transition étant évaluées à 30 %.

Dans la systématique des noyaux pair-pair, ceux de l'osmium occupent une place intermédiaire entre les noyaux très déformés présentant des spectres de rotation ( $E_1 \leq 150 \text{ keV}$ ) et les noyaux peu déformés ( $E_1 \geq 150 \text{ keV}$ ) dont les premiers niveaux peuvent être interprétés en terme de vibrations.

Il semble ainsi que  $^{188}\text{Os}$  présente encore un spectre de rotation qui pourrait être assez perturbé par la présence du niveau  $2^+$  à 633 keV interprétable comme le premier niveau de vibration.  $^{190}\text{Os}$  comporterait un niveau  $4^+$  de 546 keV qui pourrait être un second niveau de rotation abaissé par la perturbation due au niveau de vibration  $2^+$  de 570 keV; une autre interprétation consisterait à considérer ces deux niveaux comme faisant partie du triplet 0, 2, 4, du modèle quasi harmonique de L. Wilets et M. Jean (<sup>8</sup>) (quoique le rapport des énergies soit égal à 3). Ce dernier modèle s'accorde mieux avec le cas de  $^{192}\text{Os}$  où le rapport des énergies est 2,4 et la transition au fonda-

mental du second niveau  $2^+$  est très faible. Néanmoins, il semble que le rapport  $BE_{2,2^+ \rightarrow 2^+}/BE_{2,2^+ \rightarrow 0}$  quoique de l'ordre de l'unité, soit sensiblement inférieur à la valeur théorique égale à 2. Cet ensemble de propriétés se retrouve dans  $^{194}\text{Pt}$  <sup>(9)</sup>, <sup>(10)</sup> et dans  $^{114}\text{Cd}$  <sup>(11)</sup>.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Phys. Rev.*, **93**, 1954, p. 906.

(<sup>2</sup>) V. R. POTNIS, *Phys. Rev.*, **104**, 1956, p. 722; **102**, 1956, p. 459.

(<sup>3</sup>) A. W. SUNYAR, *Phys. Rev.*, **98**, 1955, p. 653.

(<sup>4</sup>) M. W. JOHNS et C. C. Mc MULLEN, *Canad. J. Phys.*, **34**, 1956, p. 69.

(<sup>5</sup>) G. SCHARFF-GOLDHABER, *B. A. P. S.*, **2**, n° 1, 1957, p. 25.

(<sup>6</sup>) A. H. W. ATEN jr, G. D. DE FEYFER, N. J. STERK et A. H. WAPSTRA, *Physica*, **21**, 1955, p. 740.

(<sup>7</sup>) L. L. BAGGERLY et P. MARMIER et al., *Phys. Rev.*, **100**, 1955, p. 1364.

(<sup>8</sup>) *Phys. Rev.*, **102**, 1956, p. 788.

(<sup>9</sup>) R. BARLOUTAUD et al., *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 187; **243**, 1957, p. 422.

(<sup>10</sup>) F. W. Mc GOWAN et P. H. STELSON, *Phys. Rev.*, **106**, 1957, p. 522.

(<sup>11</sup>) P. H. STELSON et F. W. Mc GOWAN, *B. A. P. S.*, **2**, n° 5, 1957, p. 267.

(<sup>12</sup>) Nous avons vérifié que le  $\gamma$  de 500 keV ne pouvait être attribué à des photons d'annihilation.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Imperfections de structure du fluorure de lithium irradié aux neutrons : rassemblements d'atomes interstitiels*. Note (\*) de M<sup>me</sup> MARIANNE LAMBERT et M. ANDRÉ GUINIER, présentée par M. Francis Perrin.

La diffusion des rayons X localisée le long des axes  $\langle 100 \rangle$  permet de conclure à l'existence d'un désordre planaire que l'on étudie en fonction de l'irradiation et de la guérison par traitement thermique.

Comme nous l'avions antérieurement signalé <sup>(1)</sup>, la diffusion aux très faibles angles analysée dans une Note précédente <sup>(2)</sup> n'est pas le seul effet de diffusion anormale des rayons X par le fluorure de lithium irradié aux neutrons : on observe des traînées de diffusion sur les rangées  $\langle 100 \rangle$  du réseau réciproque. Nous avons fait l'étude quantitative de la diffusion localisée sur l'axe  $[100]$ , avec un goniomètre à compteur Geiger-Müller, sur trois cristaux, ayant reçu respectivement les doses de  $3 \cdot 10^{17}$ ,  $2 \cdot 10^{18}$  et  $5 \cdot 10^{18}$  neutrons/cm<sup>2</sup>. Les traînées apparaissent dès la dose de  $3 \cdot 10^{17}$  neutrons/cm<sup>2</sup> et leur intensité croît avec le flux intégré.

La figure 1 montre la variation de l'intensité diffusée le long de l'axe  $[100]$  dans l'espace réciproque. Elle décroît à partir du centre mais les mesures ne sont pas possibles très près de l'origine, car à la traînée se superpose la tache de diffusion centrale bien plus intense. Au voisinage de  $s = 1/a$  ( $a = 4,02 \text{ \AA}$  étant le paramètre de LiF), l'intensité est très faible, à la

limite de ce qu'on peut mesurer, elle croît ensuite quand on se rapproche du nœud 200. Elle est nulle au-delà de ce nœud. Le fait le plus remarquable est la bosse de la courbe aux environs de  $1,4 \text{ } 1/a$ .

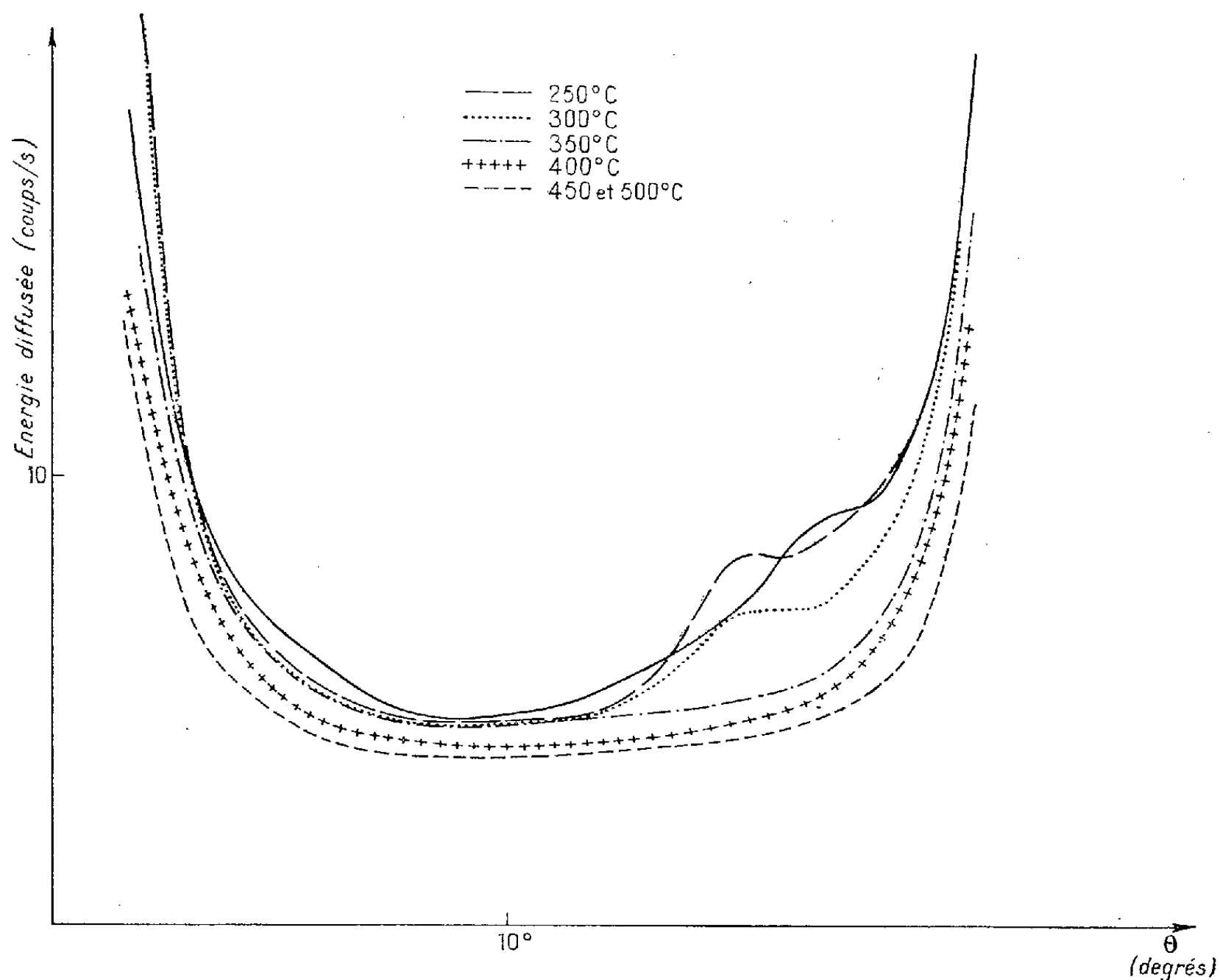


Fig. 1. — Energie diffusée le long de l'axe [100] après irradiation et chauffages successifs de 1 h à 250, 300, 350, 400, 450 et 500° C. Dose de  $2 \cdot 10^{13}$  neutrons/cm<sup>2</sup>.

Au cours du traitement de guérison du cristal, ce ressaut s'accroît d'abord à 250° C, puis l'intensité de la traînée décroît et s'annule à 350° C, quand le cristal se décolore. Toutefois pour l'échantillon le moins irradié, la traînée a disparu par chauffage prolongé (100 h) à 250° C alors que la diffusion centrale et la coloration existaient toujours.

De la théorie de l'effet des imperfections cristallines sur la diffraction des rayons X <sup>(3)</sup> nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1. La diffusion localisée sur les axes  $\langle 100 \rangle$  provient des défauts de périodicité de l'empilement des plans  $\{100\}$  du cristal. Ces plans restent parallèles et l'ordre dans ces plans n'est pas affecté.

2. L'ordre de grandeur de la surface des zones perturbées se déduit de l'étendue de la diffusion autour de l'axe [100] du réseau réciproque : on trouve dans le cas de l'échantillon le plus irradié un diamètre moyen de 70 Å qui croît jusqu'à 160 Å au cours du traitement thermique.



3. L'irrégularité ne peut être due uniquement à un déplacement de plans intacts de LiF car l'intensité de la diffusion ne s'annule pas à l'origine du réseau réciproque. La zone perturbée doit comprendre des plans d'un facteur de diffusion différent, donc d'une composition différente des plans normaux.

4. Le maximum flou de diffusion indique que certains plans de la zone doivent être plus écartés que les plans normaux et cet écartement serait voisin de 3 Å. Or c'est justement le diamètre des atomes neutres de lithium.

Ces données nous conduisent à l'hypothèse suivante : Les atomes interstitiels produits par irradiation ne restent pas isolés dans le cristal mais ils se rassemblent pour former des plans d'atomes parallèles aux plans (100). Rappelons que de tels rassemblements d'atomes étrangers sont connus dans le cas des solutions sursaturées avant la précipitation vraie (zones Guinier-Preston dans AlCu). C'est le lithium qui se rassemblerait tandis que le fluor se dégagerait <sup>(4)</sup> ou trouverait place dans les cavités submicroscopiques résultant de la coalescence des lacunes <sup>(2)</sup>. Les atomes de lithium peuvent former presque sans contrainte un réseau plan centré de maille 4,02 Å, c'est-à-dire identique au plan (100) de LiF.

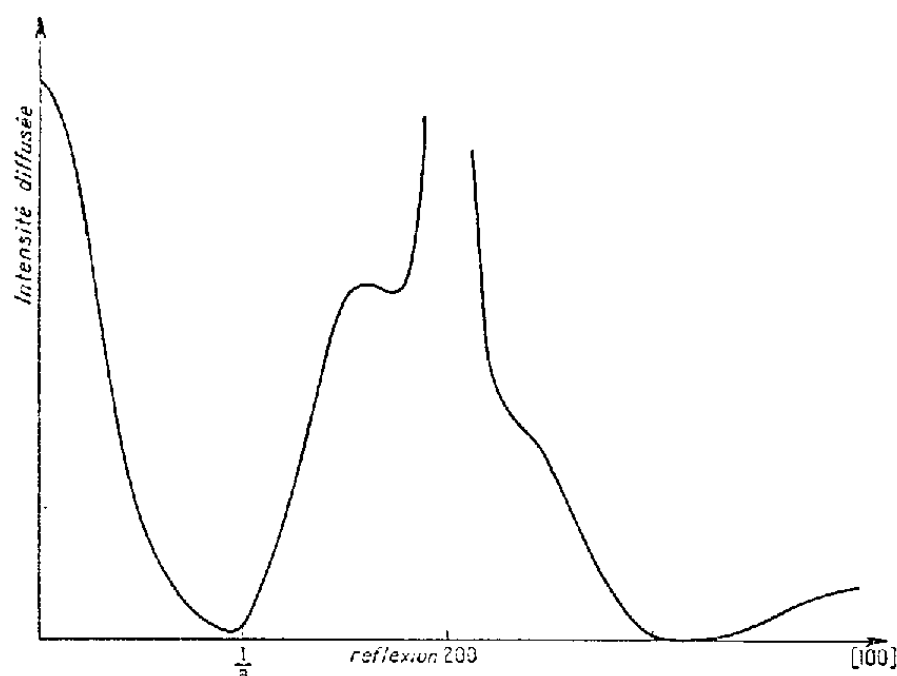


Fig. 2. — Variation de l'intensité diffusée le long de l'axe [100] dans le cas d'un modèle obtenu par insertion de plans Li entre les plans (100) de LiF.

Il semble très difficile d'obtenir directement à partir de l'expérience la structure de la zone : même si on suppose la zone centrosymétrique, le calcul de la densité électronique projetée sur l'axe [100] ne conduit pas à des résultats clairement interprétables et la méthode de K. Toman <sup>(5)</sup> est inapplicable, car les déplacements des plans sont trop grands. On est donc réduit à imaginer des modèles et à montrer que la diffusion produite est analogue à celle qui est observée (fig. 2).

Pour l'instant d'ailleurs, il est moins important de donner une description détaillée de la zone que de vérifier les hypothèses de départ. On peut

estimer à  $10^{-4}$  la concentration en volume de ces défauts pour l'échantillon ayant reçu  $5 \cdot 10^{18}$  neutrons/cm<sup>2</sup> alors que cette même dose provoque  $3 \cdot 10^{-4}$  fission par molécule de fluorure de lithium. Une observation sur un cristal ayant subi une très forte irradiation ( $2 \cdot 10^{19}$  neutrons/cm<sup>2</sup>) est intéressante de ce point de vue : les traînées de diffusion sont devenues très faibles et il apparaît de nombreuses taches ou raies de diffraction parmi lesquelles nous avons identifié celles de LiOH et Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : ces composés sont en *épitaxie* dans le réseau du fluorure de lithium. Dans l'air humide le lithium ne peut pas se séparer, il se combine avec les gaz diffusant à travers les porosités du cristal, et les plans d'atomes de lithium sont les germes de cristaux orientés d'hydroxyde ou de carbonate.

Quand le cristal est moins irradié et qu'il est recuit, les plaquettes de lithium disparaissent par combinaison avec les atomes de gaz diffusant dans le cristal : avec le fluor il se reforme du fluorure et avec le tritium formé par fission il pourrait peut-être se former de l'hydrure (LiH a exactement le même réseau que LiF et ne peut donc pas se voir aux rayons X).

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(<sup>1</sup>) M. LAMBERT et A. GUINIER, *Action des rayonnements de grande énergie sur les solides*, Gauthier-Villars, Paris, 1956, p. 117.

(<sup>2</sup>) M. LAMBERT et A. GUINIER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2791.

(<sup>3</sup>) A. GUINIER, *Théorie et technique de la Radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1956, p. 506.

(<sup>4</sup>) P. PERIO, M. TOURNARIE et M. GANGE, *Action des rayonnements de grande énergie sur les solides*, Gauthier-Villars, Paris, 1956, p. 116.

(<sup>5</sup>) *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 587.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la dessiccation de quelques charbons, activés ou non, par chauffage*. Note (\*) de M<sup>lle</sup> PAULETTE BERTHIER et M. CLÉMENT COURTY, transmise par M. Pierre Chevenard.

Des charbons de provenances diverses, activés ou non, pulvérisés ou en grains, desséchés à 110° C donnent des diagrammes de dessiccation semblables présentant des caractères frappants : changement d'allure du phénomène lorsque la moitié, puis les 9/10<sup>e</sup> de l'eau ont été évacués, avec une exception cependant pour du charbon provenant de bois blanc.

La dessiccation des charbons a été très étudiée; mais les techniques modernes, permettant de suivre un phénomène par pesées continues, appliquées à cette dessiccation, en autorisent une interprétation plus approfondie.

On sait, comme l'un de nous l'a montré (<sup>1</sup>), qu'en fait, les pertes de masse d'un charbon humide qu'on chauffe, ne sont pas dues uniquement au départ d'eau, mais à une substitution à cette dernière de l'air ambiant

qui, fortement comprimé dans les pores, possède de ce fait une masse non négligeable par rapport à celle de l'eau déplacée. De plus, il y a déjà une très légère oxydation du carbone. Cependant, en gros, les pertes de masses peuvent être attribuées aux pertes d'eau, tout au moins au début du chauffage. Peut-être faudrait-il se montrer plus exigeant à la fin de la dessiccation, que du reste on ne peut atteindre qu'à des températures relativement élevées, mais la sensibilité de notre appareillage ne nous autorise qu'à l'examen du départ d'eau seulement.

Dans tous les cas que nous avons examinés, le diagramme de cette variation de masse en fonction du temps, pour une dessiccation par simple chauffage un peu au-dessus du point d'ébullition de l'eau (+ 110° C) se présente avec la même allure.

Au début, dès que le charbon est introduit dans le four, il s'écoule un certain temps difficile à apprécier avec précision, durant lequel la masse demeure constante, puis diminue légèrement. C'est vraisemblablement, le temps nécessaire à échauffer la matière. Puis le charbon perd du poids et, à un certain instant que nous désignerons par  $t_0$ , la décroissance devient régulière. Pour nos prises d'essai de 500 mg et exceptionnellement 1 g, ces pertes de masse régulières par minute  $\Delta m/\Delta t$  sont de l'ordre de 4 à 8 mg selon l'échantillon.

Après cette évolution relativement simple du phénomène et, à partir d'un instant que nous désignerons par  $t_1$ , la quantité  $\Delta m/\Delta t$  devient plus faible et décroît sans cesse sans que, malgré cela, la courbe ait perdu sa régularité, c'est-à-dire sans cassure.

Enfin, brusquement, à un instant  $t_2$ , la courbe change d'allure, devenant asymptote à une valeur minimum de la masse qui, du reste, n'est pas encore la masse de charbon sec.

A titre d'illustration de cette étude générale voici quelques résultats obtenus avec sept échantillons de charbons de natures assez variées, préalablement humidifiés dans l'air à degré hygrométrique 90. Les charbons affectés des n°s 1 et 2, puis 3, 4 et 5 sont des charbons de coques de noix de coco activés à la vapeur d'eau et au gaz carbonique; les deux premiers sont en grains, les trois autres pulvérisés. Le sixième est du charbon de saccharose pur, le dernier du charbon de bois blanc activé légèrement. Les symboles H,  $h$ ,  $a$  représentent les pour-cents d'eau déplaçable aux instants initial,  $t_1$  et  $t_2$ , rapportés au charbon supposé sec en fin d'expérience. Pour le charbon n° 3, la dessiccation n'a pas été poussée assez loin : c'est pourquoi les grandeurs  $t_2$ ,  $a$  et  $a/H$  ne figurent pas au tableau. Les rapports  $h/H$  et  $a/H$  montrent que la variation à peu près linéaire de la masse en fonction du temps cesse dès que la moitié environ de l'eau déplaçable a été évacuée, que le charbon soit en grains ou en poudre et la dessiccation commence à devenir difficile dès que les 9/10<sup>e</sup> environ de cette

eau ont été déplacés, sauf toutefois pour le dernier charbon de bois blanc qui devient très difficile à sécher dès que la moitié de l'eau qu'il contient a été évacuée. Ce dernier fait découle de ce que les bois nous donnent des charbons dont la porosité est très fine et, par suite, sont difficiles à vider comme l'un de nous l'a également montré <sup>(2)</sup>. Le charbon de sucre, par contre, ne diffère pas beaucoup des autres échantillons.

N° des charbons.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
H. ....	43,46	48,52	43,32	47,01	48,17	11,61	15,82
$t_0$ (s) ....	185	162	193	183	207	112	94
$t_1$ (mn) ....	16	11,5	17	11,5	17	8	6
$\frac{\Delta m}{\Delta t}$ ....	8,1	7,6	5,3	7,5	7,2	7,0	4,1
$h$ ....	27,8	22,3	25,4	24,8	18	5	5,1
$\frac{h}{H}$ ....	0,640	0,460	0,586	0,527	0,374	0,431	0,322
$t_2$ (mn) ....	25	22	?	26	55	17	12
$a$ ....	41,80	42,31	?	43,35	44,25	10,24	8,64
$\frac{a}{H}$ ....	0,962	0,873	?	0,932	0,919	0,882	0,546

Ces mesures ont été faites avec la thermobalance système P. Chevenard qui nous donnait, pour 500 mg de variation de masse, un écart linéaire de 183 mm, permettant ainsi d'apprécier sans difficulté le demi-milligramme. Le cylindre enregistreur faisait un tour en 3 h.

Les prises d'essai examinées étaient de 500 mg, sauf pour les échantillons n°s 5 et 6 pour lesquels on a utilisé 1 g.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1383.

<sup>(2)</sup> C. COURTY, *Charbons activés*, Gauthier-Villars, Paris, 1952, p. 333.

CHIMIE MINÉRALE. — *Évolution thermique de phosphates d'aluminium du groupe  $P_2O_5/Al_2O_3=3$ . Note (\*) de MM. ANDRÉ BOULLÉ et FERDINAND BOUVIER D'YVOIRE*, présentée par M. Paul Lebeau.

Par chauffage de solutions d'alumine dans l'acide phosphorique, on prépare  $(PO_4H_2)_3Al$ ,  $P_3O_{10}AlH_2$  et  $3P_2O_5 \cdot Al_2O_3$  (tétramétaphosphate). A 970° ce dernier se décompose en  $P_2O_5$  et phosphocristobalite.  $P_3O_{10}AlH_2$  s'hydrate à l'air en  $P_3O_{10}AlH_2 \cdot 2H_2O$  et donne vers 500°  $3P_2O_5 \cdot Al_2O_3$  d'un type nouveau (B), qui à 970° se transforme en tétramétaphosphate. Par chauffage,  $(PO_4H_2)_3Al$  donne une phase amorphe puis  $3P_2O_5 \cdot Al_2O_3$  (B).

Hautefeuille et Margottet <sup>(1)</sup> ont obtenu des phosphates d'aluminium de composition  $3P_2O_5 \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ ,  $3P_2O_5 \cdot Al_2O_3 \cdot 4H_2O$  et  $3P_2O_5 \cdot Al_2O_3$ ,

par chauffage d'une solution d'alumine dans l'acide phosphorique concentré, respectivement à 100°, de 150 à 200°, et au-delà de 200°. Nous avons préparé à nouveau ces composés et étudié leur évolution thermique. Pour la commodité de l'exposé, nous les étudierons dans l'ordre  $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  [métaphosphate  $(\text{PO}_3)_3\text{Al}$ ],  $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [ou phosphate monoaluminique  $(\text{PO}_4\text{H}_2)_3\text{Al}$ ].

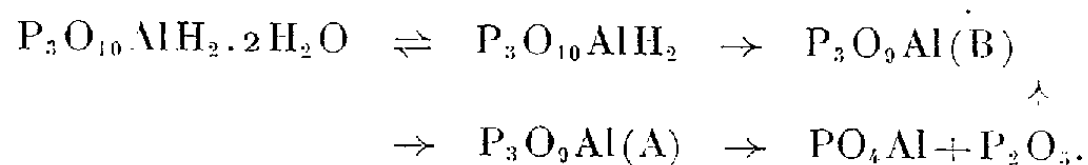
1°  $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  est le tétramétaphosphate bien connu (<sup>2</sup>). Par chauffage prolongé à 970°, nous avons obtenu sa décomposition en  $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{PO}_4\text{Al}$  (phosphocristobalite), sans que les diagrammes X révèlent la présence d'aucun composé cristallisé intermédiaire, ce qui confirme les résultats de H. Guérin (<sup>3</sup>).

2° Chauffée entre 150 et 250°, une solution d'alumine dans l'acide phosphorique concentré donne naissance à des cristaux insolubles, qui, après lavage et séchage à l'étuve, ont la composition  $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A l'air ils fixent 4 à 4,5  $\text{H}_2\text{O}$  sans que varie leur aspect microscopique. Les diagrammes de poudre, réalisés avec les précautions nécessaires, des produits à 2 et 6  $\text{H}_2\text{O}$  sont différents.

La description que donnent Hautefeuille et Margottet des cristaux obtenus par la méthode précédente s'applique parfaitement à nos produits. Le fait que ces auteurs leur attribuent la composition  $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  peut s'expliquer par l'extrême rapidité avec laquelle s'hydrate le produit sec. En raison même de la mobilité de l'eau d'hydratation, nous écrirons désormais les deux composés que nous avons identifiés :  $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{AlH}_2$  et  $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{AlH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ces notations sont du reste en accord avec le caractère acide qu'ils manifestent en présence d'une solution de soude. Enfin elles évitent toute confusion entre le composé  $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{AlH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et son isomère  $(\text{PO}_4\text{H}_2)_3\text{Al}$ .

Par chauffage (150°/h) à la thermobalance (*fig.*),  $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{AlH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se déshydrate dès 100°. A 190°, il possède encore 0,2 à 0,5  $\text{H}_2\text{O}$ ; la composition  $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{AlH}_2$  est atteinte vers 400°. Dès cette température,  $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{AlH}_2$  se décompose en donnant un résidu (B) de composition  $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (ou  $\text{P}_3\text{O}_9\text{Al}$ ), dont le diagramme de poudre est différent de celui du tétramétaphosphate (A). D'autre part,  $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{AlH}_2$  n'est pas décomposé par un chauffage de 10 jours à 260°. A 340°, il donne déjà lentement  $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (B).

Au microscope,  $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (B) a conservé l'aspect en lamelles à extinction droite et allongement positif de  $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{AlH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{AlH}_2$ . Chauffé quelques heures à 970°, il se transforme en  $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (A) qui, nous l'avons vu, se décompose pour laisser de la phosphocristobalite. La suite des réactions réalisées par chauffage progressif de  $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{AlH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  s'écrit



Notons que  $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{AlH}_2$  a la composition d'une triphosphate biacide et

$3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$  celle d'un métaphosphate ou d'un polyphosphate à longue chaîne.

$3^\circ$   $(\text{PO}_4\text{H}_2)_3\text{Al}$  se présente en aiguilles biréfringentes à extinction droite et allongement positif. Il est soluble dans l'eau et hygroscopique. Nous nous sommes efforcés de l'obtenir aussi pur que possible par un séjour prolongé sur terre poreuse suivi de lavages répétés à l'éther anhydre. En effet, la présence d'une faible quantité d'acide phosphorique modifie considérablement son évolution thermique.

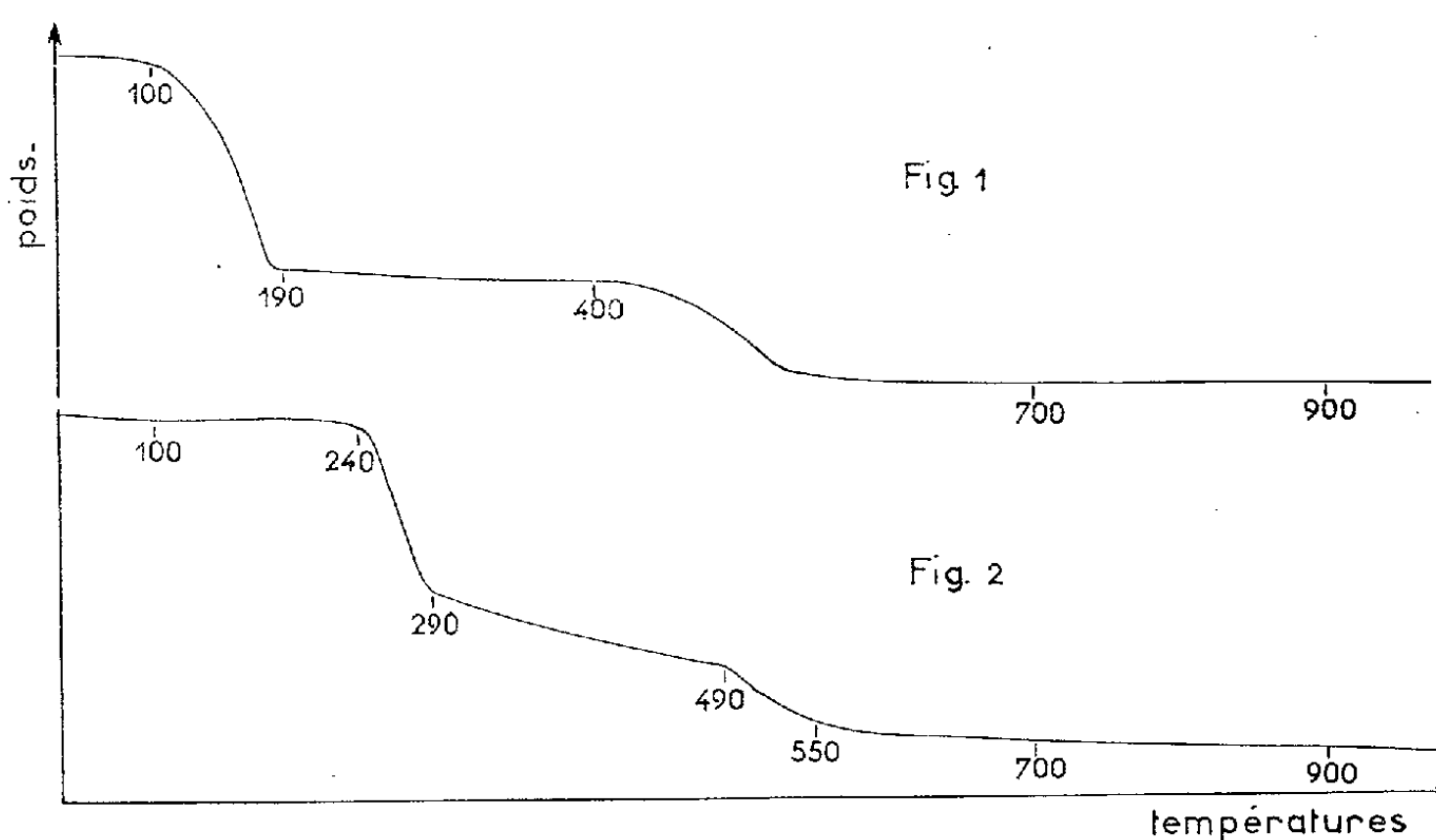


Fig. 1 et 2. — Courbes d'analyse thermogravimétrique de  $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{AlH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $(\text{PO}_4\text{H}_2)_3\text{Al}$ .

Ainsi lors d'un chauffage de plusieurs jours à  $250^\circ$ , le produit purifié ne se déshydrate pas au-delà de la composition  $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : il donne une phase amorphe où apparaissent très lentement des cristaux de  $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{AlH}_2$ . Au contraire, en partant d'un échantillon contenant 3 % d'acide phosphorique libre, la déshydratation est beaucoup plus poussée grâce à la cristallisation de  $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$  à côté de  $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{AlH}_2$ .

Lors d'un chauffage ( $150^\circ/\text{h}$ ) à la thermobalance de  $(\text{PO}_4\text{H}_2)_3\text{Al}$  purifié (*fig. 2*), on obtient par trempe à  $290^\circ$  un produit insoluble; l'examen microscopique montre que les aiguilles primitives de  $(\text{PO}_4\text{H}_2)_3\text{Al}$  ont conservé leur forme et leur transparence mais sont inactives à la lumière polarisée; aux rayons X, le produit est amorphe : c'est un verre de composition voisine de  $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Par la suite, ce verre se déshydrate progressivement tout en cristallisant localement suivant deux processus successifs :

a. entre  $290$  et  $490^\circ$  apparaissent par endroits des cristaux de forme mal définie que les rayons X révèlent être  $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{AlH}_2$  et  $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$  (ce dernier provenant peut-être de la déshydratation du précédent);

b. à partir de  $490^\circ$ , les aiguilles de verre restantes cristallisent en

$3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (B) : elles conservent leur forme mais deviennent biréfringentes, et leur nouvelle orientation optique paraît quelconque. Cette cristallisation s'accompagne d'une déshydratation marquée sur la courbe de thermobalance par la chute amorcée à  $490^\circ$ .

A  $550^\circ$ , le produit est presque entièrement déshydraté (la perte a atteint 92 % de la perte totale), alors qu'un examen microscopique montre que le pourcentage de matière amorphe (aiguilles partiellement ou non cristallisées) est encore de l'ordre de 50 % : il faut donc admettre que cette matière amorphe a subi une déshydratation partielle au cours de la chauffe. La cristallisation n'est complète que vers  $900^\circ$ .

Notons que le mode de cristallisation précédent, de caractère local et progressif, est bien celui observé dans les verres.

Enfin, à  $900^\circ$ ,  $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  type (B) est accompagné d'un peu de  $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (A). Cette transformation paraît liée à la présence d'un très faible excès d'acide phosphorique dans le produit de départ : le type (A) est en effet prédominant quand le produit initial contient 3 % d'acide phosphorique libre.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 106, 1888, p. 136.

(<sup>2</sup>) L. PAULING et J. SHERMAN, *Z. Krist.*, 96, 1937, p. 481.

(<sup>3</sup>) H. GUÉRIN, J. MASSON et A. ARTUR, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 545.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la caractérisation physique des carbures de manganèse*. Note (\*) de MM. **MARIUS PICON** et **JEAN FLAHAUT**, présentée par M. Paul Lebeau.

Les spectres X et les densités permettent de caractériser cinq carbures de manganèse dont les compositions ont été contrôlées par l'analyse des gaz formés en présence de ClH dilué. On trouve  $\text{CMn}_4$  quadratique,  $\text{C}_2\text{Mn}_6$  orthorhombique et hexagonal,  $\text{C}_3\text{Mn}_8$  triclinique et hexagonal, puis un carbure cubique de composition probable  $\text{C}_n\text{Mn}_8$ . La formule globale de ces composés est  $\text{C}_n\text{Mn}_{(2n+2)}$ .

Dans une Note récente, nous avons indiqué que les carbures de manganèse observés à la température ordinaire ont une teneur maximum en carbone qui correspond à  $\text{C}_3\text{Mn}_8$ , soit 7,57 %. L'analyse des gaz dégagés sous l'action de ClH dilué nous a aussi permis de fournir la composition de cinq carbures définis, identifiables par leurs spectres X.

Ce nouvel exposé est consacré à l'étude de certaines propriétés physiques de ces carbures, en particulier à l'examen de leurs spectres X et à la détermination des densités qui permettent de contrôler leurs compositions et leurs structures.

Si l'on examine des produits de plus en plus riches en carbone, on décèle

d'abord la solution solide du manganèse  $\alpha$  avec du carbone jusqu'à une concentration voisine de 2 %. Le paramètre de cette forme cubique croît alors de 1 %, soit de 8,903 à 8,984 kX. La densité diminue; de 7,47 qui correspond au métal pur, elle baisse jusqu'à des valeurs voisines de 7.

Simultanément, à la même concentration, il apparaît un carbure décrit par Westgren avec une maille cubique à faces centrées de paramètre  $a = 10,585 \text{ \AA}$  <sup>(1)</sup>, contenant 4 molécules  $C_6Mn_{23}$ , avec une densité théorique 7,487.

Nous avons constaté que les spectres de poudre ou de monocristal obtenus avec des carbures, ayant sensiblement la composition  $CMn_4$  et homogénéisés par fusion à 1350 ou 1400°, contenaient des raies ou des taches supplémentaires ne pouvant s'interpréter par le cube à faces centrées. Il s'agit d'une maille quadratique correspondant à une légère déformation du cube et de paramètres  $a = 7,66 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,57$ ,  $c/a = 1,38$ . La densité théorique correspond à 7,44 pour 12 molécules  $CMn_4$  par maille, et l'on trouve expérimentalement 7,35.

L'on décèle ensuite une solution solide  $CMn_4 + C$  jusqu'à une teneur de 6 % et la densité baisse à nouveau jusqu'à 7,14. Signalons que jusqu'à cette proportion assez élevée en carbure, les raies fortes du spectre de  $Mn\alpha$  restent présentes dans les spectres en subissant des diminutions d'intensité et aussi évidemment des déplacements relativement faibles.

Le composé  $C_2Mn_6$  orthorhombique contenant 6,79 % de carbone, isomorphe de  $CFe_3$  se rencontre pour les concentrations au-dessus de 6 %. Nous avons, en effet, pour la première fois, décelé un spectre X de poudre, analogue à celui de  $CFe_3$  et qui, interprété par les indices connus pour ce dernier carbure, fournit pour  $C_2Mn_6$  les paramètres  $a = 4,53 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,11$  et  $c = 6,76$ . La densité théorique avec 4 molécules par maille est 7,50 g/cm<sup>3</sup>. Expérimentalement, l'on trouve  $7,30 \pm 0,05$ .

Dans diverses préparations, l'on voit apparaître une forme cristalline non encore décrite, caractérisée par la présence de lamelles à base hexagonale régulière et par l'obtention d'un spectre X de poudre assez simple ne contenant que cinq fortes raies et qu'on peut interpréter dans un système cubique de paramètre  $a = 3,874 \text{ \AA}$ .

Il faut remarquer que les culots obtenus ne contiennent jamais ce carbure pur. Avec une préparation à 2,3 % de carbure, il est réparti dans une abondante solution solide de  $Mn\alpha$ ; la densité  $d = 6,94$ . Dans des mélanges avec  $C_2Mn_6$  orthorhombique, l'on note  $d = 7,19$  pour 6,83 % C. Avec  $C_3Mn_8$  triclinique,  $d = 6,79$  à 7,24 pour 7,37 à 7,62 % C. Certains produits contenant de très fortes proportions de ce carbure correspondent à une teneur de 7,37 % en carbone, donc légèrement supérieure au chiffre théorique de 6,79 pour  $C_2Mn_6$ .

Avec des spectres de monocristaux, l'on constate l'existence d'un axe



de symétrie sénnaire identifié par un diagramme de Laüe. Les paramètres mesurés sont  $a = 5,48 \text{ \AA}$  et  $c = 6,71$ . Ils conduisent à un prisme hexagonal contenant 2 molécules  $C_2Mn_6$  par maille et une densité théorique de 6,73. Expérimentalement, l'on trouve 6,8.

Il faut cependant noter que si les diagrammes de Laüe donnent une symétrie hexagonale, celle-ci pourrait n'être due qu'à la formation de mâcles du type spinelle avec des cubes de paramètre  $a = 3,874 \text{ \AA}$ . Dans ce dernier cas, la maille ne contiendrait plus qu'une molécule  $CMn_4$ , soit 5,18 % de carbone avec une densité théorique de 6,61. Ces derniers chiffres sont trop éloignés des valeurs expérimentales pour que la composition  $CMn_4$  puisse être envisagée. L'analyse des gaz formés par le carbure élimine aussi cette dernière formule.

Ce produit paraît être d'une série instable; ses conditions de formation n'ont pas été exactement fixées, sa densité théorique est faible, la présence de ce corps a été décelée à des températures de 1250 à 1350° et pour des proportions très différentes de carbone, de 2 à 10 %. Mentionnons spécialement que ce carbure, toujours obtenu à l'état de mélanges, évolue vers la forme hexagonale de  $C_3Mn_8$  par des chauffes prolongées à 1300°.

Nous avons enfin décelé l'existence de deux carbures  $C_3Mn_8$  avec 7,57 % de carbone, l'un triclinique et l'autre signalé par Westgren, comme rhomboédrique avec la composition  $C_3Mn_7$ , qui correspond à 8,56 % de métal-loïde. Rappelons, à ce sujet que les teneurs en carbone supérieures à celle de  $C_3Mn_8$  n'ont jamais pu être mises en évidence expérimentalement. Dans divers essais effectués avec une concentration supérieure à 7,57 %, nous avons constaté que le carbure formé contenait après refroidissement du graphite cristallisé. Il s'ensuit qu'au-dessus de cette dernière concentration, du graphite peut se dissoudre à chaud dans le carbure, mais sans passer à l'état de combinaison.

La forme rhomboédrique décrite par Westgren ne correspond qu'à une partie des raies spectrales. Les diagrammes complets conduisent à une maille hexagonale de paramètre  $a = 13,90 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,55$  et  $c/a = 0,327$ . Pour 7 molécules  $C_3Mn_8$ , on trouve une densité théorique de 7,10 g/ml. Nous avons trouvé 6,8 à 6,88 pour les composés obtenus au four à arc.

Des préparations du carbure précédent, en particulier celles qui correspondent à un passage à une température dépassant 1250°, et à un refroidissement rapide, contiennent une certaine quantité d'un dérivé donnant le spectre d'une maille cubique de paramètre  $a = 8,14 \text{ \AA}$ . Les teneurs en carbone et les densités observées conduisent pour ce produit à la formule probable  $C_3Mn_8$ , avec une densité théorique 7,26 pour 5 molécules par maille.

La forme triclinique de  $C_3Mn_8$  n'a pas encore été signalée. Avec un monocristal de forme tabulaire, nous avons vérifié cette structure, mesuré.

l'un des paramètres,  $a = 11,06 \text{ \AA}$  et déterminé les raies caractéristiques dans les spectres de poudre. Les cristaux sont altérables par l'humidité atmosphérique, mais on peut les protéger en les enrobant dans la paraffine ou l'huile de moteur. Après leur attaque, ils présentent des stries parallèles attestant l'existence de directions nettement privilégiées.

Remarquons que tous les carbures de manganèse, caractérisés à la température ordinaire, correspondent à la formule générale  $C_nMn_{(2n+2)}$  et qu'ils fournissent, sous l'action de l'eau, des carbures d'hydrogène saturés.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

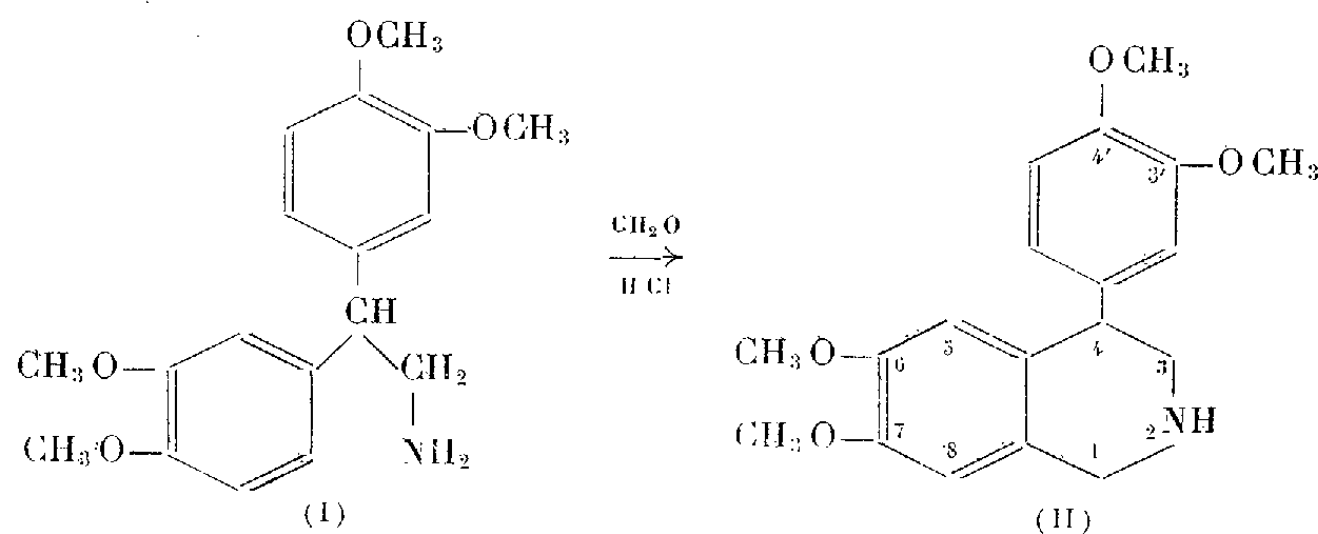
(<sup>1</sup>) WESTGREN, *Jernk. Ann.*, 1933, p. 501; JACOBSON et WESTGREN, *Z. Physik. Chem.*, B, 20, 1933, p. 362.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés de la diméthoxy-6.7 (diméthoxy-3'.4-phényl)-4 isoquinoléine*. Note (\*) de MM. **RAYMOND QUELET**, **MEHDI MANSOURI** et **ROBERT PINEAU**, présentée par M. Marcel Delépine.

La diméthoxy-6.7 (diméthoxy-3'.4' phényl)-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine, les alcoyl ou aryl-1 dihydro-3.4 isoquinoléines correspondantes s'obtiennent sans difficultés par les méthodes classiques, à partir du bis-(diméthoxy-3.4 phényl)-1.1 amino-2 éthane et de ses dérivés N-acylés.

Dans une Note précédente (<sup>1</sup>), nous avons montré que le bis-(diméthoxy-3.4 phényl)-1.1 amino-2 éthane (I) s'obtient avec un rendement de 80 % par condensation de l'aminoacétal diéthylique sur le vétratole en présence d'acide sulfurique au sein de l'acide acétique. En remplaçant l'aminoacétal par ses dérivés N-acylés, la condensation s'effectue dans les mêmes conditions et nous avons pu obtenir ainsi, directement, à partir du vétratole, les dérivés N-acétylé, N-propionylé et N-benzoylé de l'amine (I).

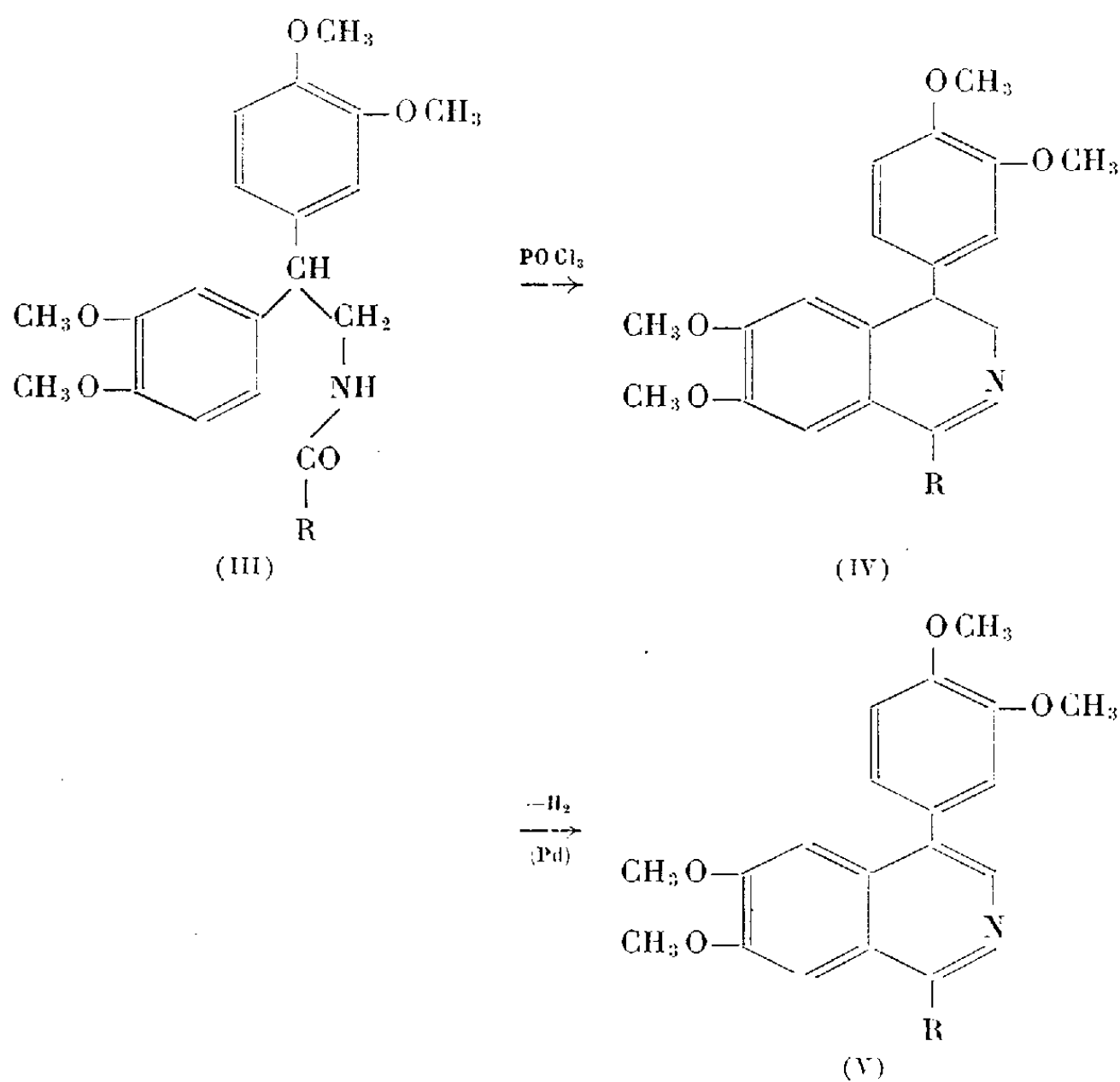
Nous avons utilisé cette diaryléthylamine et les amides précédents pour accéder à des dérivés de la diméthoxy-6.7 (diméthoxy-3'.4' phényl)-4 isoquinoléine. Aucun dérivé de ce type n'avait été à notre connaissance signalé; il nous a paru intéressant de les synthétiser dans le but de comparer leur activité physiologique à celle des isoquinoléines du type papavérine.



Par mise en œuvre de la méthode de A. Pictet et R. Spengler <sup>(2)</sup> nous avons obtenu sans difficultés la diméthoxy-6.7 (diméthoxy-3'.4' phényl)-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine (II). La cyclisation a été effectuée en chauffant à reflux pendant 2 h l'amine (I) (5 g) en solution dans 10 ml de méthanol avec 5 ml de formol à 40 % et 10 ml d'acide chlorhydrique concentré (Rdt 70 %).

Un essai de déshydrogénation sur Pd dans la tétraline bouillante n'a pas donné de résultats satisfaisants.

Les dérivés N-acylés (III) de la gem-diaryl amine initiale, chauffés avec l'oxychlorure de phosphore dans le toluène bouillant, suivant le mode opératoire préconisé par Pictet <sup>(3)</sup> et Decker <sup>(4)</sup>, nous ont donné les dihydro-3.4 diméthoxy-6.7 (diméthoxy-3'.4' phényl)-4 isoquinoléines attendues (IV) avec des rendements de 60 à 75 % :



Ces dernières se déshydrogènt par chauffage sur Pd dans la tétraline bouillante et conduisent avec des rendements de l'ordre de 80 % aux tétraméthoxy isoquinoléines correspondantes (V).

PRODUITS PRÉPARÉS. — *Diméthoxy-6.7 (diméthoxy-3'.4' phényl)-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine* (II) : fins cristaux (méthanol) F 147°, soluble dans l'alcool, le benzène chaud, insoluble dans l'éther et l'eau. Analyse : C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N, calculé %, C 69,28; H 7,04; N 4,25; trouvé %, C 69,3; H 6,9;

N 4,4. *Chlorhydrate*, aiguilles (méthanol) F 240°, peu soluble dans l'eau froide. *Picrate* F 233°.

*Dérivés de la diméthoxy-6.7 (diméthoxy-3'.4' phényl)-4 dihydro-3.4 isoquinoléine*  
(formule IV).

R.	Nature du dérivé.	Formule brute.	F (°C).	Analyse					
				calculé %			trouvé %		
				C.	H.	N.	C.	H.	N.
—CH <sub>3</sub> .....	Base libre	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub> N	70	—	—	—	—	—	—
—CH <sub>3</sub> .....	Chlorhydrate	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub> N, HCl	191-192	—	—	—	—	—	—
—CH <sub>3</sub> .....	Picrate	C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> O <sub>11</sub> N <sub>4</sub>	220-221	54,73	4,59	9,82	54,60	4,75	9,94
—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	Base libre	C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> N	129	70,96	7,09	3,94	71,10	7,15	3,85
—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	Picrate	C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> O <sub>11</sub> N <sub>4</sub>	190-191	55,47	4,83	9,58	55,55	5,10	9,71
—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....	Base libre	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> N	129-130	74,42	6,24	3,47	74,77	6,48	3,38
—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....	Chlorhydrate	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> N, HCl	163-164	—	—	—	—	—	—
—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....	Picrate	C <sub>31</sub> H <sub>28</sub> O <sub>11</sub> N <sub>4</sub>	167-168	58,85	4,46	8,85	59,28	4,70	9,03

*Dérivés de la diméthoxy-6.7 (diméthoxy-3'.4' phényl)-4 isoquinoléine*  
(formule V).

R.	Nature du dérivé.	Formule brute.	F (°C).	Analyse					
				calculé %			trouvé %		
				C.	H.	N.	C.	H.	N.
—CH <sub>3</sub> .....	Base libre	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N	207-208	70,77	6,23	4,12	71,05	6,35	4,32
—CH <sub>3</sub> .....	Chlorhydrate	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N, HCl	211-212	—	—	—	—	—	—
—CH <sub>3</sub> .....	Picrate	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> O <sub>11</sub> N <sub>4</sub>	240	54,93	4,25	9,85	54,95	4,30	9,86
—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	Base libre	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub> N	176	71,36	6,56	3,96	71,10	6,68	3,88
—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	Picrate	C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> O <sub>11</sub> N <sub>4</sub>	222-223	—	—	—	—	—	—
—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....	Base libre	C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub> N	105-107	—	—	—	—	—	—
—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....	Picrate	C <sub>31</sub> H <sub>26</sub> O <sub>11</sub> N <sub>4</sub>	224	59,05	4,16	8,88	59,06	4,76	8,72

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) R. QUELET, M. MANSOURI et R. PINEAU, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 755.

(<sup>2</sup>) *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 44, 1911, p. 203.

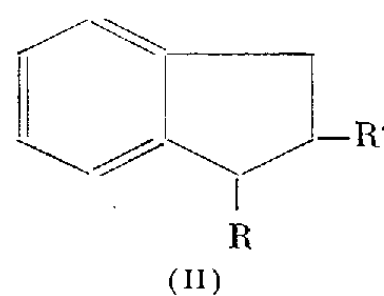
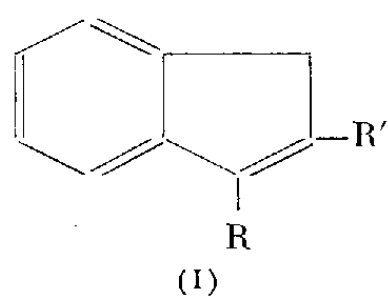
(<sup>3</sup>) A. PICTET et M. INKELSTEIN, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 42, 1909, p. 1979.

(<sup>4</sup>) A. DECKER et W. KROPP, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 42, 1909, p. 2075.

(Laboratoire de Chimie organique, II, Faculté des Sciences, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les cis-1.2 dialcoyl indanes*. Note (\*) de  
MM. **HICHA EL HASS**, **ANTONIN DELUZARCHE** et **ALFRED MAILLARD**,  
présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre d'une étude générale des hydrocarbures effectuée dans le laboratoire de M. Maillard, et comme suite à notre travail antérieur (les  $\alpha$  et  $\beta$ -mono-alcoyl indanes), nous avons préparé neuf 1.2-dialcoyl indènes (I) et neuf 1.2-dialcoyl indanes (II), ainsi que tous les produits intermédiaires.



*a. 1.2-dialcoyl indènes.* — Pour la préparation de ces produits, nous sommes partis du benzyl malonate d'éthyle, une alcoylation avec  $R'Br$  a donné les benzylalcoyl malonates d'éthyle. Nous avons saponifié ces esters par la potasse alcoolique à 25 % (un excès de 400 % de KOH était nécessaire) et décarboxylé les diacides obtenus. La cyclisation des monoacides nous a permis d'obtenir les  $\beta$ -alcoyl indanones, sur lesquelles nous avons fait agir un excès de magnésien (100 %); les alcools tertiaires obtenus sont instables, nous les avons déshydratés par  $SO_4KH$  et purifiés sur sodium à 50-60° pendant quelques jours, puis distillés sur du nickel Raney. Le tableau I donne les caractéristiques des dérivés obtenus :

TABLEAU I.

Nom.	Formule.	$n_D^{20}$ .	Rdt % par rapport à l'indanone initiale.
1-éthyl-2 butyl indène.....	$C_{15}H_{20}$ $\bar{E}_{17}$ 156°	1,5368	60
1-éthyl-2 heptyl » .....	$C_{18}H_{26}$ $\bar{E}_{17}$ 191	1,5243	55
1-amyl-2 butyl » .....	$C_{18}H_{26}$ $\bar{E}_{15}$ 181	1,5249	50
1-butyl-2 hexyl » .....	$C_{19}H_{28}$ $\bar{E}_{15}$ 191	1,5216	49
1-hexyl-2 butyl » .....	$C_{19}H_{28}$ $\bar{E}_{15}$ 194	1,5211	56
1-propyl-2 heptyl » .....	$C_{19}H_{28}$ $\bar{E}_{17}$ 198	1,5194	52
1.2 diamyl » .....	$C_{19}H_{28}$ $\bar{E}_{15}$ 192	1,5210	54
1-butyl-2 heptyl » .....	$C_{20}H_{30}$ $\bar{E}_{15}$ 207	1,5200	52
1-heptyl-2 butyl » .....	$C_{20}H_{30}$ $\bar{E}_{15}$ 204	1,5164	49

*Structure.* — Position de la double liaison.

La comparaison du spectre infrarouge de l'indène d'une part, et du spectre Raman du 3-méthylcyclopentadiène d'autre part, permet de tirer un certain nombre de conclusions :

Pour l' $\alpha$ -méthyl indène on a :

- 1° apparition d'une bande à  $1380\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du groupe  $\text{CH}_3$ ;
- 2° absence des bandes caractéristiques du groupe Vinyl;
- 3° analogie avec un certain nombre de bandes du spectre Raman du 3-méthylcyclopentadiène.

Il s'ensuit que la double liaison dans l' $\alpha$ -méthyl indène est intracyclique.

La grande analogie des spectres infrarouges et le fait qu'on peut superposer exactement les spectres ultraviolets des  $\alpha$ -monoalcoyl indènes et 1.2-dialcoyl indènes avec ceux de l' $\alpha$ -méthyl indène permet de penser que la double liaison, dans le cas des produits que nous avons préparés, est intracyclique.

*b. Cis-1.2-dialcoyl indanes (II).* — L'hydrogénation des 1.2-dialcoyl indènes en présence de Pd sur  $\text{SO}_4\text{Ba}$  à température et pression ordinaires et en milieu de cyclohexane, nous a conduit aux cis-1.2-dialcoyl indanes suivants :

TABLEAU II.

Nom.	Formule.	$d_{20}$ .	$n_D^{20}$ .	R. M.	
				Calculée.	Théorique.
Cis-1-éthyl-2 butyl indane...	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}$	$\dot{\text{E}}_{17} 147^\circ$	0,915	1,5098	55,61 65,67
Cis-1-éthyl-2 heptyl » ...	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}$	$\dot{\text{E}}_{17} 182$	0,905	1,5031	79,41 79,52
Cis-1-amyl-2 butyl » ...	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}$	$\dot{\text{E}}_{15} 174$	0,903	1,5030	79,86 79,52
Cis-1-butyl-2 hexyl » ...	$\text{C}_{19}\text{H}_{30}$	$\dot{\text{E}}_{15} 185$	0,9026	1,5010	84,18 84,14
Cis-1-hexyl-2 butyl » ...	$\text{C}_{19}\text{H}_{30}$	$\dot{\text{E}}_{15} 186$	0,902	1,5013	84,33 84,14
Cis-1-propyl-2 heptyl » ...	$\text{C}_{19}\text{H}_{30}$	$\dot{\text{E}}_{17} 189$	0,901	1,5018	84,44 84,14
Cis-1.2 diamyl » ...	$\text{C}_{19}\text{H}_{30}$	$\dot{\text{E}}_{17} 186$	0,900	1,5012	84,42 84,14
Cis-1-butyl-7 heptyl » ...	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}$	$\dot{\text{E}}_{17} 202$	0,898	1,500	89,05 88,76
Cis-1-heptyl-2 butyl » ...	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}$	$\dot{\text{E}}_{17} 198$	0,897	1,4992	89,07 88,86

Nous nous sommes basés sur des résultats de Linstead <sup>(1)</sup> et Elsner et ses collaborateurs <sup>(2)</sup> pour affirmer que nous avons obtenu la forme cis.

M<sup>me</sup> Brini a bien voulu se charger pour nous de la partie spectroscopique de ce travail.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

<sup>(1)</sup> R. LINSTAD et ses coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1942, p. 1985.

<sup>(2)</sup> P. B. ELSNER et P. F. M. PAUL, *Chem. Soc.*, 1953, p. 3156; P. B. ELSNER et K. J. PARKER, *Chem. Soc.*, 1957, p. 595.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Coefficients d'absorption massique du lithium.*

Note (\*) de MM. **PHILIPPE OLMER** et **GEORGES CHAMPIER**, transmise par M. Charles Mauguin.

Des mesures directes effectuées sur des échantillons de Li, très purs, pour la radiation  $\text{Cu K}\alpha$  et son harmonique deux, permettent de trancher entre les différentes valeurs proposées par différents auteurs. On trouve pour le lithium :  $(\mu/\rho)(\text{Cu K}\alpha) = 0,58$ ,  $(\mu/\rho)[(\text{Cu K}\alpha)/2] = 0,23$ .

Les valeurs du coefficient d'absorption massique du lithium pour les rayons X sont assez mal connues et présentent, suivant les auteurs, des divergences importantes.

Celles rassemblées par Allen en appendice à l'Ouvrage *X Rays in theory and in experiment* de Compton et Allison <sup>(1)</sup> correspondent à des moyennes de mesures effectuées par différents expérimentateurs <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup> sur différents échantillons de lithium plus ou moins pur et avec des rayonnements filtrés et non monochromatiques.

Les valeurs données dans les Tables internationales <sup>(5)</sup> sont plus sûres. Elles ont été déterminées pour certaines longueurs d'onde bien définies ( $\text{Ag K}\alpha$ ,  $\text{Rh K}\alpha$ ,  $\text{Mo K}\alpha$ ) et avec des échantillons de lithium qui semblent plus purs. Extrapolées pour la radiation  $\text{Cu K}\alpha$  et son deuxième harmonique, elles fournissent des valeurs respectivement 45 % et 15 % plus faibles que celles données par Allen.

Enfin J. A. Victoreen <sup>(6)</sup> a calculé ces valeurs en utilisant les données de la spectrographie d'émission. Ses résultats se rapprochent de ceux des Tables Internationales. Le tableau groupe l'ensemble des valeurs ainsi obtenues.

	Valeurs			
	données par Allen.	extrapolées des Tables internationales.	calculées par Victoreen.	mesurées.
$\lambda = 0,768 \text{ KX} \dots \dots \dots$	0,27	0,23	0,24	0,23
$\lambda = 1,537 \text{ KX} \dots \dots \dots$	1,10	0,60	0,67	0,58

L'un d'entre nous effectuant des mesures photométriques absolues sur la diffusion des rayons X dans les monocristaux de lithium pour la radiation  $\text{Cu K}\alpha$ , il a été nécessaire de procéder à une détermination directe et précise de ce coefficient  $\mu/\rho$  à la fois pour la radiation  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda \text{ Cu K}\alpha_1 = 1,537 \text{ KX}$ ) et pour l'harmonique 2 ( $\lambda = 0,768 \text{ KX}$ ).

Le rayonnement est fourni par une anticathode de cuivre et par un

monochromateur à lame de quartz courbée. Pour la radiation Cu K $\alpha$ , le tube est excité par une tension redressée et stabilisée de 13 kV. L'harmonique 2 n'apparaît pas. Pour la radiation de longueur d'onde moitié, on opère sous une tension de 20 kV, et le rayonnement est filtré, après passage du monochromateur, par une lame d'aluminium de 0,125 cm d'épaisseur. Dans ces conditions, le facteur d'absorption de la radiation CuK est de  $0,74 \cdot 10^{-7}$  alors que celui de l'harmonique 2 n'est que de 0,133. La radiation  $\lambda = 1,537$  KX est totalement absorbée, seule passe celle correspondant à l'harmonique deux.

Les échantillons de lithium sont coulés en forme de cylindres de 1 à 2 cm d'épaisseur sous argon purifié. Ils proviennent de lithium « Prolabo » qui s'est avéré l'un des plus purs que nous ayons pu nous procurer. Différentes analyses spectrales ont donné comme pourcentage d'impuretés : Na de l'ordre de 0,02 %; K < 0,01 %.

Les mesures s'effectuent au compteur Geiger-Müller, soit sous hydrogène, soit sous vide; la lame absorbante est placée à 125 mm de la fenêtre d'entrée du compteur, si bien que la proportion de flux diffusé contribuant à la photométrie est ainsi négligeable.

Les photométries permettent d'avoir le rapport  $I/I_0$  à 2 % près environ. Eu égard à cette précision, les erreurs provenant de la mesure de l'épaisseur et de la densité ou, ce qui est équivalent, de la masse et de la surface de l'échantillon, sont négligeables. Le rapport  $\mu/\rho$  est donc connu à 0,02 près. Enfin compte tenu de leurs coefficients d'absorption, la présence des impuretés Na et K n'entache pas le résultat d'une erreur supérieure à 3 %. Si bien que les coefficients mesurés peuvent être tenus pour ceux du lithium pur à 6 % près.

Les résultats obtenus, moyennes de mesures faites sur différents échantillons, sont portés dans la dernière colonne du tableau I. Pour l'harmonique 2, ils sont en bon accord avec les valeurs extrapolées des Tables Internationales et les valeurs calculées de Victoreen. Pour la radiation CuK $\alpha$  l'accord reste satisfaisant avec les résultats des tables. En tout état de cause, ils permettent de rejeter les valeurs données par Allen.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *X Rays in theory and Experiment*, p. 800.

(<sup>2</sup>) K. C. MAZUMDER, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 457.

(<sup>3</sup>) O'BRYAN, *Phys. Rev.*, 49, 1935, p. 879.

(<sup>4</sup>) W. V. MAYNEARD et J. E. ROBERTS, *Nature*, 136, 1935, p. 793.

(<sup>5</sup>) *Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstruktur*, 2, Berlin, 1935.

(<sup>6</sup>) *J. Appl. Phys.*, 19, 1948, p. 855; 20, 1949, p. 1141.



GÉOLOGIE. — *Sur la paléobotanique et la stratigraphie du Bassin de Fort-Polignac (Sahara)*. Note (\*) de MM. ÉDOUARD BOUREAU, PAUL CLARACQ et FRANCIS NOUGAREDE, transmise par M. Paul Fallot.

L'examen anatomique de végétaux fossiles récoltés par deux d'entre nous (P. Cl. et F. N.) en divers gisements du bassin de Fort-Polignac, vient de permettre de dater certaines couches litigieuses et de définir avec une grande certitude l'ensemble de la série stratigraphique sédimentaire <sup>(1)</sup>.

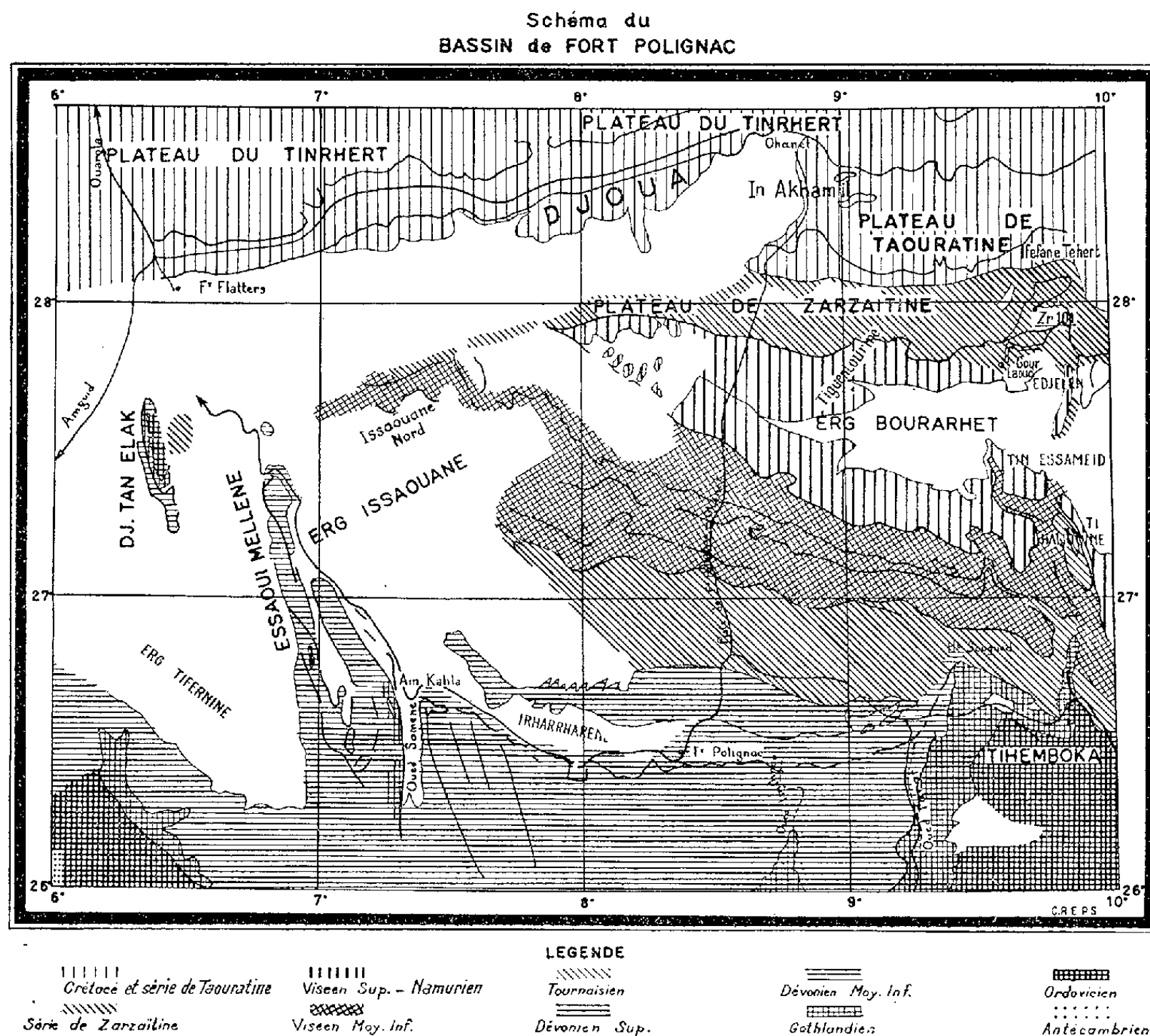
Les difficultés résidaient principalement dans l'âge qu'il convenait d'attribuer aux couches constituant deux plateaux : le plateau de Zarzaïtine et le plateau de Taouratine.

Pour le plateau de Zarzaïtine, J. P. Lehman a déterminé des restes fossiles de Stégocéphales indicatifs du Trias <sup>(2)</sup>.

A la base du plateau de Taouratine, l'un de nous (Ed. B.) a montré la présence d'échantillons rouges ferrugineux de *Paradoxopteris Stromeri* Hirmer. Or, depuis les travaux d'Edwards, on sait que cette espèce est la structure du stipe d'une Fougère fossile longtemps considérée comme exclusivement caractéristique du Crétacé inférieur, le *Weichselia reticulata* Stokes et Webb.

Les travaux de Ed. Boureau et A. F. de Lapparent <sup>(3)</sup> ont montré plus tard que cette espèce filicéenne avait, dans le Sud de la Tunisie, une plus grande extension verticale, qu'elle était présente, notamment à Tataouine, dès le Jurassique moyen et qu'on pouvait la suivre jusque dans le Wealdien. On peut alors penser que les couches du plateau de Taouratine appartiennent au Continental intercalaire et que le Jurassique n'étant pas exclu de la partie inférieure, il peut y avoir un parallélisme étroit entre ces couches du bassin de Fort-Polignac et celles de la série de Tataouine. D'autre part, l'attribution de ces couches du plateau de Taouratine au Jurassique semble parfaitement confirmée par la présence du gisement d'In Akhamil découvert par A. F. de Lapparent, d'âge typiquement Crétacé inférieur et qui se trouve au-dessus des couches argilo-gréseuses du plateau de Taouratine proprement dit. D'autres placages crétacés sont également superposés au Jurassique. C'est le cas des couches d'un synclinal de la partie orientale de la culmination de Zarzaïtine (101) avec un bon échantillon du genre toujours crétacé, *Protopodocarpoxylon* Eckhold, dont la structure rappelle de très près celle du *P. Teixeira* Boureau (Portugal, Maroc, Tunisie) et du *P. Rochii* Boureau (Tchad). Ajoutons que le Crétacé du Djoua a également livré un *Paradoxopteris Stromeri* Hirmer.

Il résulte de ces découvertes que la série sédimentaire devient relativement complète et parfaitement claire avec l'Ordovicien et le Gothlandien dans le Tihemboka, suivi du Dévonien autour de Fort-Polignac,



puis du Tournaisien et du Viséen entre l'Erg Inaouane et l'Erg Bourarhat (avec empreintes de Lépidodendrées dans l'Oued Oubarakat et de nombreuses tiges minéralisées). Enfin vient le Trias de Zarzaïtine sur lequel repose le Jurassique de Taouratine et que recouvre le Crétacé inférieur du Tinrhert et de divers placages.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(1) Résultats scientifiques publiés avec l'autorisation de la Régie autonome des Pétroles (C. R. E. P. S.).

(2) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 551.

(3) *C. R. somm. Soc. Géol. France*, 7, 1951, p. 107-109.

PALÉONTOLOGIE. — *Les œufs de Dinosauriens fossiles de Rousset (Bouches-du-Rhône)*. Note (\*) de M. ALBERT-F. DE LAPPARENT, présentée par M. Jean Piveteau.

Riches gisements d'œufs de Dinosauriens à Rousset, tant dans le Rognacien que dans les argiles rutilantes du Vitrollien inférieur, qu'il faudrait donc rattacher encore au Crétacé. Remarques paléobiologiques sur ces œufs et sur l'extinction des Dinosauriens.

La localité de Rousset, située à 15 km à l'Est d'Aix-en-Provence, avait livré autrefois trois œufs de Dinosauriens conservés à Marseille <sup>(1)</sup>. Le point précis de leur provenance demeurerait inconnu, bien que des débris de coquilles d'œufs aient été récoltés à plusieurs reprises aux environs du village.

Or, depuis un certain temps, M<sup>me</sup> A. Frigara avait découvert autour de Rousset d'abondants fragments de coquilles et même deux gros œufs entiers qu'elle avait présentés à la séance du 19 avril 1956 de la Société linnéenne de Provence, puis déposés au Palais Longchamp.

Alerté à notre tour et accompagné de M. Paul Mars, assistant au Muséum d'Histoire naturelle de Marseille, qui nous prêta libéralement son concours, nous venons de consacrer quelques jours à l'exploration méthodique des environs de Rousset. Les résultats ayant dépassé notre attente, nous faisons connaître ici la richesse paléontologique de cette localité et les données stratigraphiques nouvelles qui s'en dégagent.

*Répartition stratigraphique.* — Les œufs fossiles se trouvent en abondance, autour de Rousset, à cinq niveaux stratigraphiques différents.

Les quatre premiers niveaux sont répartis de bas en haut du Rognacien, dans une épaisseur de couches d'environ 200 m, ordinairement dans les marnes, parfois dans les grès, mais non dans les calcaires lacustres. Les gisements les plus riches sont situés vers le haut de la série, à 1 km au Nord-Nord-Est du clocher de Rousset, dans des marnes grises comprises entre deux horizons de calcaires lacustres à *Cyclophorus heliciiformis* et *Bauxia disjuncta*. C'est du même niveau que provient l'œuf complet de la Faculté des Sciences de Marseille : nous avons pu savoir qu'il fut découvert, en 1930, par Pierre Chamoux en défonçant une vigne, dans des marnes gréseuses immédiatement subordonnées au calcaire supérieur de Rognac, au Quartier des Prés, à 2 km au Nord-Est de Rousset. On trouve encore dans cette vigne, en abondance, des fragments de coquilles provenant d'autres œufs.

Le cinquième niveau nous a d'abord surpris par sa position stratigraphique. Il fut découvert par M<sup>me</sup> A. Frigara à 1 km au Nord de Rousset, dans une butte de marnes rutilantes superposées au calcaire de Rognac,

au Nord de la R. N. 7. Or, il s'agit du Vitrollien inférieur, comportant en outre des grès rouges, des conglomérats à éléments calcaires et quartzeux et le poudingue siliceux dit de la Galante. Plus haut dans la série, on observe un calcaire lacustre, puis de nouvelles argiles rouges, équivalents respectifs du calcaire marmoréen de Vitrolles et des argiles supérieures de Vitrolles. Le tout est subordonné au calcaire thanétien de Saint-Marc-de-l'Arc à *Physa prisca*.

Dans cette succession classique, déjà bien vue ici par L. Collot <sup>(2)</sup>, la présence d'œufs de Dinosauriens dans les niveaux rutilants du « Vitrollien » est un fait nouveau. On convenait en effet d'arrêter le Danien, et avec lui le Crétacé, au sommet de la barre supérieure du calcaire de Rognac. On attribuait unanimement au Montien, base de l'Éocène, les argiles rutilantes de Vitrolles <sup>(3)</sup>. Mais on a établi par ailleurs que, dans le monde entier, les Dinosauriens se sont éteints à l'extrême fin du Crétacé, sans jamais passer dans l'Éocène. Il faudrait alors englober désormais dans le Danien la moitié inférieure de la série rutilante de Vitrolles. Le vrai Montien ne commencerait qu'avec le calcaire de Vitrolles, qui a précisément fourni autrefois *Physa montensis* dans sa partie terminale.

*Remarques paléobiologiques.* — Le nombre des œufs dans les gisements susdits est fort important : nous en avons compté 50 entiers dans la série rutilante et un nombre au moins égal dans les marnes grises du Rognacien sous-jacent, sans parler des innombrables fragments de coquilles dispersés un peu partout. Nous avons noté que les œufs sont ordinairement groupés par cinq, côte à côte. Ce chiffre, le plus fréquent, semble indiquer une ponte ; leur répartition pourrait suggérer un nid préparé dans la vase ou le sable au bord des mares ou des cours d'eau. Lorsqu'ils sont dans les grès fins de la série rutilante, on parvient à retirer les œufs entiers : 15 ont été rapportés de ce gisement au Palais Longchamp. Par contre, dans les marnes, les coquilles se fragmentent de telle sorte qu'il est rare de pouvoir en obtenir autre chose qu'un moulage partiel. Signalons cependant trois belles pièces extraites des marnes grises du Rognacien (niveau 4) : l'œuf trouvé par P. Chamoux et ceux qu'ont récoltés récemment M. Galito et P. de Bouchony au Nord-Nord-Est de Rousset.

Si l'on considère l'épaisseur de la coquille, on est en présence de deux types bien tranchés. Une épaisseur très constante de 2 mm se retrouve dans tous les gisements de marnes grises des quatre niveaux inférieurs, tandis que les coquilles du niveau rutilant (niveau 5) sont constamment plus minces : 1 mm. Cependant, on doit noter deux exceptions. Dans le gisement de marnes grises à 1 km au Nord-Nord-Est de Rousset (niveau 4). M<sup>me</sup> Frigara a récolté quatre fragments d'une épaisseur tout à fait aberrante : 14 mm. D'autre part, dans les gisements rouges du cinquième niveau, deux œufs, au milieu d'autres à coquille fine, présentent une

coquille de 2 à 2,2 mm d'épaisseur, semblables par conséquent à l'épaisseur de celle des œufs des niveaux inférieurs.

La répartition des papilles sur la face externe et le réseau sinueux sur la face interne <sup>(1)</sup> sont du même type sur toutes les coquilles, quelle que soit leur épaisseur. Les variations d'épaisseur ne sont dues qu'à un plus ou moins grand développement des prismes de calcite et elles ne peuvent servir à distinguer des espèces.

Pour ce qui est de la taille, les œufs des marnes grises du Rognacien ont des diamètres moyens de  $16 \times 18$  cm; ceux de la série rouge sont un peu plus gros et de forme plus sphérique : leur plus grand diamètre varie de 19 à 23 cm suivant les échantillons.

Nous avons noté autrefois <sup>(1)</sup> une double coquille sur l'œuf conservé à la Faculté des Sciences de Marseille. Or nous avons observé à Rousset, sur des œufs en place, le cas d'une double coquille, une fois dans les niveaux gris et deux fois dans le niveau rutilant. Cette proportion, de 4 % environ, indiquerait donc simplement un cas pathologique, comparable à celui qu'on a signalé dans les élevages de poules.

*Conclusion.* — Les œufs fossiles de Rousset ont certainement été pondus par des Reptiles. Leur taille et leur forme faisant exclure les Crocodiles et les Tortues, on les rapportera à des Dinosauriens. On connaît par ailleurs, dans le Rognacien du bassin d'Aix, les ossements d'un Sauropode, *Hypselosaurus priscus* Matheron, qui devait atteindre 15 m de long : il est hautement probable que ces gros œufs sont de cet animal. Mais il faut admettre que ce Sauropode, qui hantait les marécages à l'époque du Rognacien, survivait encore lorsque se déposèrent les grès et les argiles rutilantes qu'on rapportait jusqu'ici au Vitrollien inférieur. Nous nous sommes, naturellement, entretenus de ce problème à Marseille avec M. G. Corroy et M<sup>me</sup> S. Taxy, car la localité de Rousset se place désormais au tout premier rang des gisements, rares dans le monde, ayant fourni des œufs de Dinosauriens <sup>(4)</sup>.

Nous touchons là, en outre, au moment si mystérieux de l'extinction des Dinosauriens, à la limite du Crétacé et du Tertiaire. L'accumulation étonnante à Rousset d'œufs non éclos, mais intacts, ne peut guère s'expliquer que par une déficience dans la fécondation ou dans l'incubation. Dans cette seconde hypothèse, on serait amené à invoquer une légère modification climatique, les œufs pouvant être considérés comme un des éléments vivants les plus sensibles aux variations de climat. Quant à l'absence de fécondation, elle pourrait être liée à des phénomènes de carence, dont nous trouverions peut-être un autre indice dans la réduction d'épaisseur de la coquille, constamment observée en passant des niveaux gris inférieurs au niveau rouge supérieur.

On voit que les œufs fossiles de Rousset évoquent d'importants problèmes biologiques d'ordre général, qui dépassent largement le cadre local.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) A. F. DE LAPPARENT, *Mém. Soc. Géol. Fr.*, 36, 1947, p. 25-27.

(<sup>2</sup>) *Thèse*, Montpellier, 1880, p. 92.

(<sup>3</sup>) Cf. E. HAUG, *Traité de Géologie*, 1911, p. 1410.

(<sup>4</sup>) J. PIVETEAU, *Traité de Paléontologie*, 5, 1955, p. 923-925.

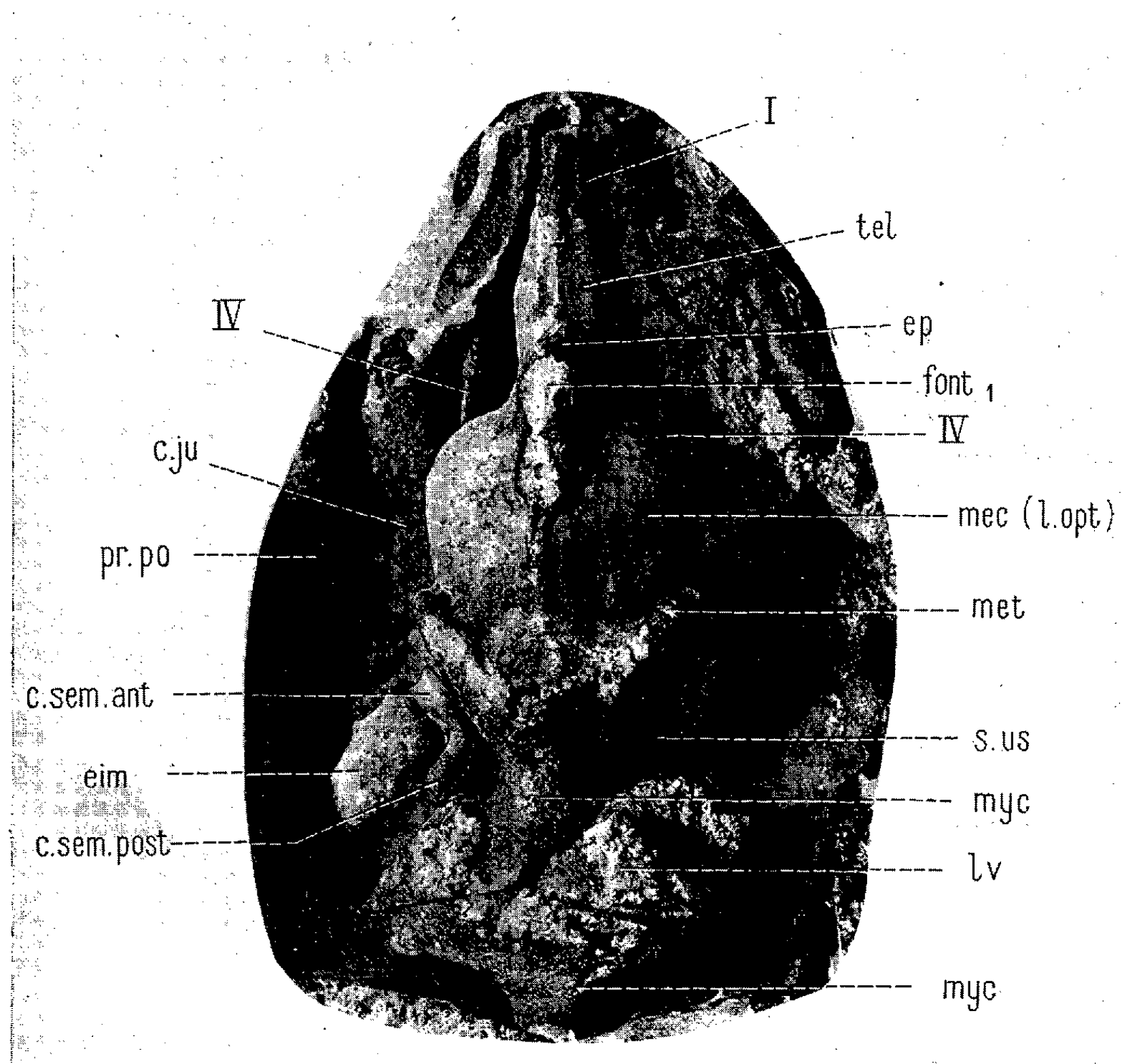
(Laboratoire de Géologie de l'Institut catholique, Paris.)

PALÉONTOLOGIE. — *Étude sommaire d'un moulage naturel de la cavité crânienne d'un Boreosomus de l'Eotrias de Madagascar*. Note(\*) de M<sup>lle</sup> LAURENCE BELTAN, présentée par M. Jean Piveteau.

La reconstitution de l'encéphale de *Boreosomus piveteaui* proposée par Nielsen (1942) concorde parfaitement avec un moulage naturel de l'endocrâne de *Boreosomus merlei* récemment découvert, sauf en ce qui concerne l'épiphyse qui passait chez cette dernière espèce dans un canal situé à l'avant de la fontanelle dorsale antérieure et indépendant de celle-ci.

Dans le matériel récolté par M. Lehman en 1954 dans le Nord-Ouest de Madagascar, j'ai trouvé un nodule renfermant un Poisson Paléoniscidé, *Boreosomus merlei*, dont le moule interne de l'endocrâne est parfaitement conservé. Le genre *Boreosomus* est aujourd'hui bien décrit grâce aux travaux de Nielsen (<sup>1</sup>) et de Lehman (<sup>2</sup>); on le connaît surtout dans l'Eotrias du Groenland (*B. piveteaui*) et de Madagascar (*B. merlei*). Les moulages endocraniens naturels sont rares : toutefois, Moodie (<sup>3</sup>) a signalé l'existence de « cerveaux » fossiles de Paléoniscidés dans les Coal Measures de l'Iowa; les moulages endocraniens décrits par Moodie sont nettement actinoptérygiens en raison notamment de la présence de lobes optiques très développés. Eastmann (<sup>4</sup>) avait aussi fait connaître dans le Dévonien de l'Iowa des nodules renfermant de petits Paléoniscidés (*Rhadinichthys*) avec moulages endocraniens parfois bien conservés. De plus, on doit à Nielsen (1942; fig. 66, p. 320) une reconstitution de l'encéphale de *Boreosomus piveteaui* établie par la méthode des sections sériées. Le moule naturel de l'endocrâne de *B. merlei* (voir figure) confirme presque en tout point la description de Nielsen : le télencéphale (*tel*) partagé par un sillon médian indiquant la position des hémisphères se prolongeait antérieurement par les nerfs olfactifs (I); le diencéphale était peu développé. La fontanelle dorsale (*font*) antérieure est un peu plus allongée postérieurement chez *B. merlei* que chez *B. piveteaui*. Le mésencéphale de forme globulaire montre de gros lobes optiques (*l. opt*); le sillon médian du mésencéphale est à peine visible. Le nerf pathétique (IV) est visible

latéralement et antérieurement par rapport au mésencéphale. Le métencéphale (*met*) a l'aspect de deux bourrelets divergents vers l'avant. Le myélencéphale (*myc*) très étroit antérieurement entre les bourrelets du métencéphale est surmonté par deux épaississements d'interprétation



Moulage endocranien de *Boreosomus merlei* : vue dorsale (longueur : 2 cm.). *c. sem. ant*, *c. sem. post*, canaux semi-circulaires antérieur et postérieur; *c. ju*, canal jugulaire; *dic*, diencéphale; *e. in*, espace intramural; *ep*, épiphyse; *font*, fontanelle antérieure dorsale; *l. opt*, lobe optique; *l. v*, lobus vagus; *mec*, mésencéphale; *met*, métencéphale; *myc*, myélencéphale; *pr. po*, processus postorbitaire; *s. us*, emplacement du sinus utriculaire supérieur; *tel*, télencéphale; *I*, nerf olfactif; *IV*, nerf pathétique; *IX. d*, branche dorsale du glossopharygien.

énigmatique, les *lobi vagi* (*l. v*). Dans l'oreille interne, on observe le canal semi-circulaire antérieur (*c. sem. ant*) et le canal semi-circulaire postérieur (*c. sem. post*), la cavité du sinus *utriculi superior* (*s. us*), les *ampullæ anterior* et *posterior*.



Un petit tubercule (*ep.*) situé en avant de la fontanelle dorsale et dirigé vers l'avant devait chez *B. merlei* loger en partie l'organe pinéal. Selon Nielsen, chez *B. piveteaui*, l'épiphyse devait se loger dans la fontanelle dorsale antérieure; la position de l'épiphyse est donc différente dans l'espèce du Groenland et dans celle de Madagascar; cependant il est possible aussi que, suivant l'ossification de l'endocrâne, même à l'intérieur d'une même espèce, le canal qui logeait l'épiphyse ait pu passer dans la partie osseuse de la boîte crânienne ou dans la fontanelle dorsale cartilagineuse.

On retrouve également sur le moule endocranien interne de *B. merlei* l'espace intramural décrit par Nielsen chez *B. piveteaui*; selon Nielsen, cet espace intramural serait homologue à la partie postérieure de la fosse de Bridge de *Pteronisculus* et au canal latéral de *Caturus* [voir aussi Rayner (\*)]. Des rameaux nerveux qui n'ont jamais été observés partent de cet espace intramural : au moins certains de ces rameaux sont probablement des branches dorsales du glossopharyngien (IX *d*). Le rôle de cet espace intramural connu aussi chez *Kentuckia* [Rayner (6)] est discuté : Nielsen (1942, p. 101) suppose qu'il devait contenir des nerfs allant à la fosse de Bridge; M<sup>lle</sup> Rayner (1956, p. 78) admet que les nerfs contenus dans cet espace ne pouvaient être que des petites fibres latérales allant aux canaux sensoriels et que l'espace intramural devait surtout renfermer du tissu conjonctif; il s'agirait selon M<sup>lle</sup> Rayner d'espaces inconstants chez les Actinoptérygiens et plus ou moins développés en rapport avec l'extension de l'ossification. La présence de rameaux nerveux partant de cet espace intramural est en faveur de l'interprétation de Nielsen. Mais il nous apparaît plutôt que cet espace intramural est un organe annexe de la fosse de Bridge sans être homologue à celle-ci.

La description de ce moule interne endocranien fera l'objet d'une étude ultérieure détaillée.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(1) *Paleozoologica groenlandica*, 1, 1942, p. 280-381.

(2) *Kung. Svenska Vetenskapsakad. Handl.*, 4<sup>e</sup> série, 2, n° 6, 1952, p. 70-93.

(3) *Ann. Rep. Iowa geol. Survey*, 23, 1939, p. 494.

(4) *Iowa geol. Survey*, 18, 1908, p. 267.

(5) *Trans. Roy. Soc. London*, série B, 233, n° 601, p. 287-345.

(6) *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, 42, 1<sup>re</sup> partie, p. 53-83.

#### PALÉONTOLOGIE. — *Les Stégocéphales sahariens.*

Note (\*) de M. JEAN-PIERRE LEHMAN, présentée par M. Jean Piveteau.

Des Stégocéphales de la superfamille des Capitosauroides ont été découverts dans la série de Zerzaitine aux environs de Fort Polignac. Leur présence permet d'affirmer l'existence du Trias dans le Sahara central.



Antérieurement à cette Note on n'avait jamais décrit aucun Stégocéphale provenant du Sahara. Des matériaux collectés par MM. Chavan et Claracq d'une part et par M. Zawadinsky d'autre part aux environs de Fort Polignac près de la frontière libyenne permettent de combler cette lacune. Les fragments recueillis n'ont pas dû évidemment appartenir à un même individu. Il s'agit de Labyrinthodontes, car : 1° les dents disposées en rangées ont une structure particulière à dentine méandriforme; les dents sont le plus souvent séparées par des cupules creuses dans lesquelles se seraient développées les futures dents de remplacement si l'animal avait vécu; il y a de plus sur un spécimen deux énormes canines incomplètes; 2° l'ornementation des os dermiques rappelle celle de *Cyclotosaurus* et de *Mastodonsaurus*; 3° parmi les pièces osseuses, on observe : *a.* un intercentre en croissant; *b.* un fragment de maxillaire accolé à l'avant d'un palatin et délimitant vers l'extérieur la narine interne; *c.* l'avant d'une mandibule avec plateau symphysaire élargi portant une grande cupule près de son bord interne; *d.* un ptérygoïde à *conical recess* et *lamina ascendens*.

Certains caractères permettent de plus de préciser que les Stégocéphales de la série de Zerzaïtine ont dû appartenir à la superfamille des Capitosauroides (du sous-ordre des Stereospondyli) : 1° l'ornementation des os dermiques est très développée; les os sont très épais; 2° les fragments osseux sont de grande dimension : d'après ceux-ci, on peut admettre qu'un des crânes devait atteindre ou dépasser 1 m de longueur (gigantisme); 3° le contact du parasphénoïde et du ptérygoïde devait être long; 4° la fenêtre interptérygoïdienne devait être grande; 5° il y a une rangée de petites dents nombreuses sur le palatin à l'arrière des deux canines (au contraire de chez les Trématosaures); 6° le *conical recess* du ptérygoïde est situé entièrement dans le ptérygoïde, disposition observable seulement chez les Stéréospondyles et les Trématosaures [*cf.* Romer (1)].

Le palatin est beaucoup trop étroit pour qu'on puisse avoir affaire à un Brachyopoidea; la tête est trop allongée pour qu'il s'agisse d'un Rhinesuchoidea. Bien que les pièces collectées rappellent beaucoup *Mastodonsaurus*, le matériel est toutefois insuffisant pour permettre une diagnose plus précise.

La présence de Capitosauroides dans la série de Zerzaïtine permet d'affirmer l'existence du Trias dans cette série. C'est la première fois que le Trias, connu déjà beaucoup plus au Nord dans le Sud Tunisien (2) et le Nord de la Tripolitaine, est mis en évidence dans le Sahara central.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(1) *Bull. Mus. Compar. Zool.*, Harvard, 99, n° 1, 1947, p. 39.

(2) 19<sup>e</sup> Congrès Géol. Internat. Tunis, 1952; *Monog. Région.*, 2<sup>e</sup> série, Tunisie, n° 7, p. 13.

PALÉONTOLOGIE. — *Contribution à l'étude paléontologique des Ocypodoida, Beurlen*. Note (\*) de M. Luis Via, présentée par M. Jean Piveteau.

Grâce à des travaux récents la super-famille *Ocypodoida* est connue depuis le Crétacé américain et l'Eocène eurafrivain. Elle comprend trois familles, dont deux fossiles, caractérisées par l'écologie des espèces, adaptée à la vie en mer profonde ou littorale.

A. Les *Ocypodidés* sont des crabes fouisseurs vivant sur le littoral et les estuaires où ils creusent des terriers sur les grèves sableuses ou vaseuses. Ils se nourrissent de plancton, après avoir tamisé l'eau à l'aide de leur appareil buccal <sup>(1)</sup>. Habitant généralement dans les régions tropicales indo-pacifiques, on les rencontre aussi <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup> en Amérique (genre *Ocypoda* avec 32 espèces et genre *Uca* avec 3 espèces), dans les côtes atlantiques de l'Afrique (*Ocypoda* : 3 espèces; *Uca* : 1 espèce) et en Méditerranée (*Ocypoda cursor*, *Uca tangeri*).

Ils ont été divisés en trois sous-familles dont deux ont des représentants fossiles :

I. *Ocypodinés* Miers, avec 3 genres : *a. Goniocypoda* Woodward, du Néocomien à l'Éocène (Angleterre, Sénégal, Hongrie, Égypte, Pakistan); *b. Sandomingia* Rathbun, de l'Oligocène (Haïti); *c. Uca* Leach, à partir du Pliocène (Californie, Panama, Indes occidentales).

II. *Macrophthalminés* Dana, avec 5 genres : *a. Psammograpsus* A. Milne-Edw., de l'Auvervien (France); *b. Lorentheya* Beurlen, de l'Éocène moyen (Hongrie); *Macrophthalmus* Latreille, depuis l'Helvétien (Hongrie, Italie, France, Autriche, Algérie, région indo-pacifique, Australie); *d. Cyphoplax* Haime, du Miocène au Pliocène (Baléares, Italie); *e. Hemiplax* Heller, depuis le Pleistocène (Australie).

III. *Scopimérinés* Kemp : pas de représentants fossiles.

B. Les *Rétroplumidés* groupent des formes actuelles vivant sur des fonds assez profonds. Un seul genre y a été décrit : *Retropluma* Gill, qui comprend 4 espèces toutes localisées dans les régions indo-pacifiques.

Reprenant les travaux de Miss Rathbun sur le genre *Archæopus* <sup>(5)</sup>, Beurlen souligna l'originalité des *Rétroplumidés* auxquels il rattacha ce genre. D'autre part, ayant remarqué l'existence de traits communs entre le genre *Archæopus* et les deux genres d'*Ocypodidés* : *Goniocypoda* et *Lorentheya*, il proposa de grouper les deux familles précitées dans une super-famille : *Ocypodoida*, comprenant des formes littorales et des formes de mer profonde <sup>(6)</sup>, <sup>(7)</sup>.

Au cours de la révision des Décapodes fossiles de l'Espagne j'ai pu étendre nos connaissances sur les *Rétroplumidés* : le genre *Retropluma* est connu en Espagne par *E. eocenica* des marnes lutétiennes de Vilada (prov.

de Barcelone) et en Italie par l'identification de *R. (Goneplax) craverii* Crema du Plaisancien du Piémont <sup>(8)</sup>.

Le genre *Retrocypoda* a été créé avec sa forme génotypique *R. almelæ*, défini sur 50 échantillons et il réunit les caractères propres aux deux familles des *Ocypodidés* et *Rétroplumidés*. Toutefois, il a été placé dans la première et dans la sous-famille des *Macrophthalminés* à laquelle il appartient par de nombreux traits (contour de la carapace; forme du front, des chélicèdes; développement des orbites, etc.). Toutefois, il se rapproche des *Rétroplumidés* par son cadre buccal trapézoïdal, ses maxillipèdes étroits, ses deux carènes transversales sur le dos et la réduction des  $P_3$ .

Enfin, il apparaît que le genre *Ophtalmoplax* Rathbun du Crétacé supérieur américain fait, lui aussi, partie des *Rétroplumidés* et non des *Portunidés* <sup>(8)</sup>. C'est ainsi que la famille des *Rétroplumidés* qui ne comprenait que des formes actuelles est maintenant représentée par 3 genres, dont deux fossiles : *Retropluma*, actuel et du Lutétien d'Espagne et du Plaisancien d'Italie; *Archæopus*, du Crétacé supérieur d'Amérique du Nord et *Ophtalmoplax*, du Crétacé supérieur d'Amérique du Nord et du Brésil <sup>(10)</sup>.

*Conclusions.* — 1. Les *Rétroplumidés* ont une origine américaine et ils sont connus depuis le Crétacé. Leur migration coïncide avec une adaptation à un régime marin profond.

2. Bien que rangé parmi les *Ocypodidés*, *Retrocypoda almelæ* doit être considérée comme une forme originale à caractères synthétiques.

3. *Retrocypoda*, *Psammograpsus* et *Lorentheya* de l'Éocène européen représentent l'évolution des *Rétroplumidés* vers la forme d'*Ocypodidé* (*Macrophthalminés*) durant leur migration vers l'Europe.

4. La sous-famille des *Ocypodiné*s a une origine euro-africaine, durant le Crétacé.

5. La création d'une super-famille *Ocypodoida*, proposée par Beurlen, est donc pleinement justifiée.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(1) TAKAHASI, S., *Annot. Zool. Jap.*, 13, n° 1, Tokio 1935, p. 81.

(2) M. RATHBUN, *Smiths. Inst. U. S. Nat. Mus. Bull.*, 97, Washington, 1917, *Ocypodidae*.

(3) TH. MONOD, *Mem. Inst. Franc. d'Afrique Noire*, 45, Ifan-Dakar, 1956, p. 390.

(4) E.-L. BOUVIER, *Faune de France*, 37, Paris, 1940, p. 280-285.

(5) M. RATHBUN, *Proc. U. S. Nat. Mus.*, 35, Washington, 1908, p. 346.

(6) LORENTHY-BEURLÉN, *Geol. Hung., sér. pal.*, 3, Budapest, 1929, p. 340-348.

(7) K. BEURLÉN, *Fortsch. d. Geol. u. Pal.*, Bd. 8, 26, Berlin, 1930, p. 350-403.

(8) C. CREMA, *Atti R. Ac. Sci. Torino*, 30, Torino, 1895, p. 675.

(9) M. RATHBUN, *Geol. Soc. Amer., Spec. Pap.*, 2, New-York, 1935, p. 52.

(10) C. J. MAURY, *Serv. Geol. e min. Brasil, Monographia*, 8, Rio-de-Janeiro, 1930,

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Comparaison entre les conditions de façonnement des lits fluviaux en zone tempérée et en zone intertropicale*. Note (\*) de M. JEAN TRICART, présentée par M. Pierre Pruvost.

Il est classique d'opposer les profils longitudinaux des rivières tempérées, relativement réguliers, et ceux des rivières de la zone intertropicale humide, coupés de rapides alternant avec des biefs en faible pente, caractères qui persistent malgré une longue évolution. On explique généralement ces différences par l'insuffisance de la charge solide des rivières tropicales. En fait, le problème est plus complexe et mérite un examen plus systématique. Deux facteurs principaux interviennent :

1° *La différence dans le calibre de la charge solide.* — En zone tropicale humide, l'intense altération aboutit à la formation de sols épais et argileux. Sur les roches cristallines, les latosols peuvent atteindre une épaisseur de plusieurs décamètres. Les analyses granulométriques de profils montrent une proportion croissante de grains de quartz du haut vers le bas, leur disparition étant presque complète aux horizons supérieurs par attaque chimique. Ceux qui restent sont profondément corrodés et fragiles. Sous forêt, l'ablation superficielle par ruissellement diffus est faible et seuls sont affectés les horizons supérieurs, argilolimoneux. Les cours d'eau ne reçoivent que des matériaux transportables en suspension. En savane, où l'altération est moindre du fait de la saison sèche et où les sols sont plus minces, le façonnement des versants apporte des grains de sable aux rivières, mais en faible quantité. Ce n'est qu'en milieu semi-aride (Nord-Est du Brésil), que le ruissellement diffus peut concentrer et transporter, à la surface de sols squelettiques, des fragments de quartz provenant des filons.

Même au pied de pentes très raides, si la couverture végétale naturelle est conservée, les alluvions sont essentiellement limoneuses en zone forestière et sablo-limoneuses en savane. Ce matériel est peu apte à réduire les irrégularités du profil longitudinal car, dès que le courant s'accélère, il entre en saltation ou même en suspension. En forêt, l'abrasion est négligeable. En savane, elle s'exerce surtout à l'entrée amont des rapides, là où le courant n'est pas encore assez fort pour entraîner le sable en suspension, ou à la surface des écueils les plus saillants dans le lit, sur lesquels la tranche d'eau est plus mince. A l'entrée amont des rapides, les tourbillons excavent des marmites. En milieu favorable (roche cohérente, mais d'abrasion facile), ces marmites s'élargissent considérablement (diamètres atteignant 3 et 4 m dans des grès) et prennent une forme en jarre, avec un étranglement à leur orifice. La faible masse des grains de sable en rend compte : ils continuent d'être entraînés, même lorsque la marmite est très large,

mais en sortent aisément, ce qui diminue l'abrasion près de l'orifice, cela ne joue pas dans le cas des marmites façonnées, en zone tempérée, par les galets. Ces marmites se rejoignent à la longue par leurs flancs, isolant des ponts qui finissent par se rompre. Ainsi se forment des canyons incisant les barres rocheuses des rapides. L'évolution est très lente.

La charge solide des cours d'eau est commandée par la couverture végétale, beaucoup plus que par la pente des versants. Que la forêt soit détruite par une oscillation climatique ou par l'Homme et les sols s'érodent. Les horizons inférieurs, riches en sable, voire en fragments de quartz filonien, sont attaqués et fournissent une charge solide importante aux cours d'eau.

L'abrasion s'accroît alors sur les rapides et des nappes alluviales se déposent dans les biefs en faible pente. Cette évolution s'est produite en Côte d'Ivoire forestière à plusieurs reprises au cours du quaternaire. Elle a lieu de nos jours au Brésil atlantique du fait de l'Homme. En savane, les mêmes facteurs aboutissent à accroître la charge sableuse et à faire apparaître des graviers, voire des galets. Ils sont exclusivement composés des éléments les plus résistants à l'altération chimique : roches siliceuses, concrétions ferrugineuses. A Sotuba, près de Bamako, les rapides du Niger ont été fossilisés sous une nappe de pierraille provenant des plateaux gréseux. Elle a rempli les marmites et s'est consolidée en un conglomérat qui est lentement érodé depuis le retour récent à un climat humide. Lors des phases sèches — ou des périodes de morphogénèse anthropique intense —, il y a donc tendance à une atténuation des irrégularités du profil longitudinal des rivières tropicales. Lors des phases humides, il y a au contraire accentuation des rapides du fait de la carence de l'abrasion et du jeu des phénomènes d'altération.

2° *La différence dans les processus d'altération de la roche en place du lit.* — En zone intertropicale, les influences lithologiques jouent sous la forme de la plus ou moins grande facilité d'altération des roches, commandée non seulement par leur nature chimique, mais, peut-être plus encore, par leur texture (densité des diaclases permettant la pénétration de l'eau, donc l'altération). Là où l'altération est facile, se forment des bassins qui s'élargissent généralement en alvéoles du fait de la quasi-stabilité verticale du thalweg. La roche saine n'apparaît pas dans le lit des rivières qui coulent sur des limons d'altération recouverts de dépôts fins de décan-tation mis en place lors des inondations. Le profil longitudinal peut s'abaisser jusqu'à des valeurs très basses : celles qui permettent tout juste l'écoulement de l'eau, la charge colloïdale n'intervenant pas pour imposer une pente-limite plus élevée, à la différence de ce qui passe avec les alluvions sableuses ou caillouteuses de la zone tempérée ou sahélienne. Par contre, les zones de roche résistant à l'altération sont mises à nu dans le lit et l'eau

se déverse par dessus elles en rapides qu'elle entaille dans les conditions très difficiles que nous avons vues. Très souvent, la résistance de ces roches est encore accrue du fait de leur situation dans le lit de la rivière. Les eaux précipitent à leur surface des oxydes de fer et de manganèse qui les enduisent peu à peu d'une véritable cuirasse d'une exceptionnelle résistance, tant vis-à-vis des processus mécaniques que chimiques. Cette induration est maxima dans la zone soumise à des alternances saisonnières de submersion et d'émersion. Elle affecte même les parois de marmites. Les débris de cette croûte, libérés par exemple lors de l'effondrement de ponts entre marmites coalescentes, donnent souvent les seuls galets observables. Une cimentation en grès ferrugineux durs se produit parfois aussi dans les formations meubles du fond du lit, comme celle des débris fossilisant les marmites de Sotuba. Elle contribue à entraver, comme le cuirassement de la roche en place, l'incision du lit.

En zone tempérée, au contraire, les affleurements rocheux du lit mineur émergent souvent en hiver, du fait de la baisse des eaux provoquée par le froid. Ils sont alors exposés à la gélivation qui les attaque intensément. Dans le lit de la Rench en Forêt Noire, des traces d'éclatement par gélivation s'observent sur de nombreux blocs de granite. A Patornay (Jura) les calcaires du lit de l'Ain montrent une désagrégation intense par le gel à la partie supérieure des roches, qui décroît vers le bas, au fur et à mesure que la submersion se maintient plus régulièrement en période de gel.

La persistance des rapides dans les rivières intertropicales, d'autant plus grande que le climat est plus humide, résulte donc, non seulement de la carence de l'abrasion par les alluvions trop fines, mais aussi du fait qu'à l'inverse de la zone tempérée, la roche en place est indurée par les phénomènes d'altération au lieu d'être fragmentée par eux. Sous nos latitudes, la conservation de ruptures de pente anciennes s'explique en grande partie par le fait que ce n'est qu'au Quaternaire que le gel a commencé de réduire les bancs de rochers formant rapides dans les rivières. Il n'en reste pas moins que l'on doit être très prudent dans les reconstructions cycliques, puisque la plupart des brisures du profil longitudinal sur lesquelles elles s'appuient remontent aux périodes de climat chaud du Tertiaire. Or, sous ce type de climats, ce sont essentiellement les contrastes lithologiques et non les variations du niveau de base, du reste hypothétiques, qui les engendrent.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Granulométrie des sédiments carottés en Loire.*

Note (\*) de M. **LÉOPOLD BERTHOIS**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude granulométrique des sédiments carottés dans les régions de Donges-Saint-Nazaire et Belle-Ile (amont de Paimbœuf) met en évidence des disparités importantes de la sédimentation dans les deux zones explorées.

Après une série d'essais de carottages en Loire en 1955, une campagne a été entreprise en 1956.

30 carottages ont été exécutés à l'aide d'un carottier Kullenberg de 5 m <sup>(1)</sup>. Les longueurs des carottes obtenues varient de 0,66 à 4,13 m, parmi lesquelles 10 carottes ont dépassé 3 m de longueur.

Deux zones ont été plus particulièrement étudiées :

- 1° La région de Donges-Saint-Nazaire (16 carottages);
- 2° La région de Belle-Ile située à 18 km en amont de Paimbœuf (9 carottages).

Des observations variées ont été faites sur les échantillons recueillis, mais je ne m'occuperai ici que de la granulométrie.

Les sédiments ont été groupés en cinq types principaux dont les limites granulométriques sont les suivantes :

*Vases* : Ce sont des sédiments hétérogènes. Les résultats de nombreuses analyses montrent que la proportion des éléments  $< 60 \mu$  varie, en moyenne de 68 à 86 % mais, dans certains échantillons, cette teneur en éléments fins est inférieure à 50 %. Les grains de la fraction grossière peuvent atteindre, ou parfois dépasser, 1 mm de diamètre.

*Sables fins* : diamètre des grains compris entre 50 et 60.

*Sables moyens* : de 300  $\mu$  à 2 mm. *Sables grossiers* : de 1 à 4 mm.

*Graviers* : 4 à 23 mm.

*Les galets* ( $> 23$  mm) sont extrêmement rares dans les deux régions étudiées; leurs conditions de gisement les rendent suspects de délestages. Leurs pourcentages sont insignifiants. Ils seront négligés.

La sédimentation est très complexe, tous les types granulométriques définis précédemment peuvent se rencontrer avec des développements variables dans une même carotte et présenter plusieurs réitérations successives sans ordre apparent. Cependant, j'ai souvent observé de bas en haut la succession suivante : sable grossier, sable moyen, sable fin, vase micacée, puis vase fine compacte. A la vase succède, presque toujours, du sable très grossier. Tout se passe comme si la vase constituait, sur le fond, un obstacle sur lequel le sable ne peut transiter.

J'ai inventorié dans chaque carotte les différents types sédimentaires. Les moyennes de ces résultats sont indiqués dans le tableau suivant :



	Pourcentages moyens.		
	Vase.	Sable fin et moyen.	Sable grossier et graviers.
<i>a. Région Donges-Saint-Nazaire :</i>			
Dans le chenal de navigation.....	41,7	47,5	10,8
Hors du chenal de navigation.....	41,2	48,8	10,0
<i>b. Région de Belle-Ile :</i>			
Dans le chenal de navigation.....	58,2	23,9	17,9
Hors du chenal de navigation.....	30,8	42,2	27,0

Les résultats de ce tableau montrent que :

1° Dans la région de Donges Saint-Nazaire la répartition des sédiments dans le chenal et hors du chenal n'est pas affectée par les dragages exécutés dans le chenal;

2° Dans la région de Belle-Ile la quantité de vase est beaucoup plus importante dans le chenal qu'en dehors de celui-ci. Cette abondance des sédiments fins dans les fonds les plus importants (chenal) est due :

*a.* aux fortes teneurs en suspension des eaux dans cette zone qui est voisine de la région de turbidité maximum en période normale <sup>(2)</sup>;

*b.* à la courbe prononcée du chenal qui crée des perturbations dans le régime d'écoulement du fleuve;

3° Mais l'importance des écarts des pourcentages de vases dans le chenal et hors du chenal (environ 50 %) montre que les sédiments fins ne se déposent pas seulement pendant l'étale de haute mer où les zones hors chenal sont recouvertes, mais aussi pendant l'étale de basse mer pendant lesquelles elles sont exondées.

4° L'écart des pourcentages de graviers et sables grossiers entre les régions de Belle-Ile et de Donges-Saint-Nazaire montre qu'au moins la moitié des sables grossiers et des graviers se déposent entre Belle Ile et Donges.

(\*) Séance du 8 juillet 1957.

(1) B. KULLENBERG, *Deep Sea Coring. Rep. Swedish Deep-Sea Exp.*, 4, Bottom invest., n° 2, 1955.

(2) L. BERTHOIS, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1343.

CARYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les nombres chromosomiques de 150 espèces d'Angiospermes d'Afrique tropicale.* Note (\*) de M<sup>me</sup> SIMONE MANGENOT, M. GEORGES MANGENOT, M<sup>me</sup> GENEVIÈVE FOUTREL et M. GUY DE LA MENSBRUGE, présentée par M. Raoul Combes.

Résultats les plus généraux de numérations chromosomiques portant sur 150 espèces sauvages (44 familles) d'Angiospermes appartenant à la flore tropicale africaine. Dans certaines des familles étudiées, aucun comptage n'avait eu lieu jusqu'à présent.



Les nombres chromosomiques n'ont été comptés que chez très peu d'espèces sauvages d'Angiospermes intertropicales; dans certaines familles tropicales, même, les chromosomes n'ont été dénombrés chez aucune des espèces qui les composent. L'Inde est, peut-être, la région la moins mal connue à cet égard, en raison de l'effort des chercheurs groupés autour de M<sup>me</sup> Janaki Ammal; tandis que dans les flores très riches de l'Indonésie, de l'Afrique ou de l'Amérique intertropicales, les prospections caryologiques ont été, jusqu'à présent, exceptionnelles et limitées à quelques familles <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>. Nous avons donc entrepris d'assez larges comptages dans le domaine floristique d'Afrique occidentale : cette Note a pour but de présenter les résultats de numérations portant sur plus de 150 espèces d'Angiospermes, en majorité ligneuses, appartenant à 42 familles de Dicotylédones, ainsi qu'aux familles des Graminées et des Marantacées.

Les nombres comptés ( $2n$ ) sont compris entre des minima de 14 (*Cleistopholis*) et 16 (*Enantia*, *Xylopia*) chez les Anonacées (ce dernier nombre déjà signalé par J. Miège chez un *Monodora*) et les *Balanites* (Simarubacées), de 18 chez les *Vernonia*, et des maxima de 150 chez *Bombax brevicuspe* Sprague, ou plus nombreux encore, incomptables, chez certaines Méliacées telles que *Guarea cedrata* Pellegr. et *Turræanthus africana* (Welw.) Pellegr. Mais le nombre 26 est le plus fréquent : on l'observe chez diverses Acanthacées, Bignoniacées, Combrétacées (*Combretum*), Connaracées, Euphorbiacées, Mimosées et Sapotacées; dans les genres *Albizzia*, *Newtonia*, *Pentaclethra*, *Piptadeniastrum*, *Pithecellobium*, *Tetrapleura*, chez les Mimosées, *Chrysophyllum*, *Entotricha*, *Omphalocarpum* chez les Sapotacées, toutes les espèces examinées présentent 26 chromosomes somatiques.

Les dimensions des chromosomes sont encore plus diverses dans le matériel observé que leurs nombres. Chez la plupart des espèces examinées, ils se présentent comme de petits bâtonnets et produisent des noyaux chromocentriques ou semi-réticulés. Cependant, chez *Turræanthus*, ils sont minuscules, au point que la plaque équatoriale ressemble à un très fin chondriome. Au contraire, les 20 chromosomes ( $2n$ ) de *Notobuxus acuminata* Hutch. sont aussi longs, au moins, et plus épais, que ceux de l'*Allium* et forment des noyaux euréticulés.

Dans la plupart des genres, toutes les espèces sont pourvues du même nombre de chromosomes. Cette uniformité générique est particulièrement remarquable lorsqu'elle existe entre espèces adaptées à des conditions écologiques très différentes. Par exemple, chez les Mimosées, *Parkia biglobosa* Benth., espèce de forêts claires, et *Parkia bicolor* A. Chev., grand arbre des forêts denses les plus hygrophiles, présentent, l'une et l'autre, 24 chromosomes. De même, chez les Simarubacées, *Balanites ægyptiaca* (L.) Del., arbuste de régions sèches (sahélo-sahariennes) et *Balanites wilsoniana* Dawe et Sprague, arbre géant des forêts denses

(éburnéo-libériennes), sont dotés, l'un et l'autre, de 16 chromosomes somatiques. De même aussi, tous les *Vernonia* étudiés, herbes rudérales pantropicales (*V. cinerea* Less.) ou arbustes des forêts secondaires (*V. conferta* Benth. et *V. colorata* Drake) ou de certaines forêts denses (*V. sp.*, nouvelle espèce non encore décrite), offrent des plaques équatoriales à 18 chromosomes.

Dans quelques genres, cependant, des phénomènes de polyploïdie sont manifestes. Chez les Césalpiniées, *Gilbertiodendron bilineatum* (Hutch. et Dalz.) J. Léon, avec 96 chromosomes, paraît octoploïde ( $8 \times 12$ ), alors que *Gilbertiodendron limba* (Scott Ell.) J. Léon., avec 24 chromosomes seulement, serait diploïde ( $2 \times 12$ ). Chez les Méliacées, *Entandophragma utile* Sprague, se présente, avec 72 chromosomes, comme un tétraploïde ( $4 \times 18$ ), tandis qu'*Entandophragma cylindricum* Sprague, avec 36 chromosomes, est vraisemblablement diploïde ( $2 \times 18$ ); dans la même famille (Méliacées), *Guarea cedrata* Pell., dont les chromosomes sont nombreux au point d'être incomptables, pourrait être un homologue supérieur de *Guarea thompsoni* Sprague et Hutch., à 72 chromosomes.

Des plaques syndiploïdes ont été observées chez diverses Mimosées (*Albizzia*, *Parkia*, *Piptadeniastrum*). Dans le genre *Entandophragma* (Méliacées), *E. angolense* C. DC. paraît intermédiaire entre les deux espèces précitées, du même genre (*E. cylindricum*, diploïde et *E. utile*, tétraploïde) : chez *E. angolense*, toutes les mitoses du méristème racinaire se déroulent avec 36 chromosomes ( $2n$ ), à l'exception de celles de l'assise superficielle du périblème, où les noyaux sont régulièrement syndiploïdes, avec 72 ( $4n$ ) chromosomes.

Dans la famille des Hippocratéacées, chez laquelle aucun comptage n'avait eu lieu, deux groupes doivent être établis : dans les genres à fruits charnus, *Salacia* (7 espèces examinées) et *Salacighia* [*S. letestuana* (Pellegr.) Blakelock], toutes les mitoses somatiques présentent 28 chromosomes; mais les genres à méricarpe sec, *Hippocratea* (3 espèces examinées) et *Campylostemon* (1 espèce à déterminer), sont tétraploïdes, avec 56 chromosomes.

Chez quelques représentants de quatre autres familles (Connaracées, Olacacées, Octoknematacées, Scytopétalacées) caryologiquement inconnues, les chromosomes ont été comptés : on signalera, par exemple, qu'il en existe 72 chez *Okoubaka aubrevillei* Pellegr.

D'autres données intéressantes pour le systématicien ont été acquises dans diverses familles. Ainsi, *Decorcella paradoxa* A. Chev., séparé de l'ensemble du genre *Rinorea* (Violacées) en raison de la déhiscence précoce de son fruit, se distingue aussi par son équipement chromosomique (20 chromosomes chez *Decorcella*; 24, chez les *Rinorea*). D'autre part,

les *Phialodiscus*, récemment rattachés au genre *Blighia*, présentent le même nombre que ces derniers ( $2n = 32$ ).

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) C. FAVARGER, *Bull. Soc. Bot. Suisse*, 62, 1952, p. 5.

(<sup>2</sup>) J. MIEGE, *Rev. Cytol. et Biol. vég.*, 4, 1954, p. 312.

(Biologie végétale, Faculté des Sciences, P. C. B., Paris.)

ANATOMIE COMPARÉE. — *Évolution des vertèbres caudales chez les Potamogalinæ (Mammifères Insectivores Tenrecidæ)*. Note (\*) de M. **HENRI HEIM DE BALSAC**, transmise par M. Maurice Caullery.

Les vertèbres caudales de *Potamogale velox* ne comportent pas de néoformation, mais accusent une évolution de formations osseuses partiellement involuées chez les Mammifères actuels. Ce fait montre qu'un processus d'évolution régressive n'est pas obligatoirement engagé dans une voie irréversible.

Nous avons déjà (<sup>1</sup>) attiré l'attention sur les divergences évolutives se manifestant chez les trois représentants connus des *Potamogalinæ*, en dépit de leur même genre de vie aquatique.

L'obtention de nouveaux matériaux nous permet de faire connaître aujourd'hui des faits anatomiques inédits dont l'interprétation pourrait modifier cette notion, très répandue chez les paléontologistes, d'*engagement* des processus évolutifs dans des directions irréversibles.

Comme le faisait connaître la Note antérieure, les *Potamogalinæ* comprennent, à la fois, une forme dépourvue de toute adaptation à la vie aquatique, *Micropotamogale lamottei* H. de B. (Mts. Nimba), et une forme hyperévoluée, dont la morphologie caudale représente un cas unique dans la classe des Mammifères : *Potamogale velox* du Chaillu.

La queue de ce dernier, peu étudiée jusqu'ici par les anatomistes, montre une série de particularités affectant le tégument, la musculature, les vertèbres, les appareils vasculaire et nerveux.

L'appendice caudal, transversalement comprimé, montre des carènes dorsale et ventrale, simples replis cutanés dont seule l'ampleur est remarquable.

Par contre, l'appareil musculaire est original : d'une part, l'hypertrophie de l'*ischio-caudalis* et du *gluteus maximus* dépasse proportionnellement les mesures connues chez les Mammifères et confère à la queue un diamètre dorso-ventral égal à celui du tronc; d'autre part, existent des muscles annulaires particuliers déjà signalés par H. Böker.

L'ossature vertébrale qui donne insertion à cet appareil musculaire montre des caractères spéciaux, dont l'interprétation fera l'objet principal de cette Note.

Le nombre des vertèbres caudales de *P. velox* est de 32 ou 34 (selon les individus), faisant suite à 3 vertèbres sacrées.

Au contraire, chez *Micropotamogale*, on ne compte que 24 caudales précédées de 4 sacrées. Ces différences s'opposent à une homologation précise des éléments vertébraux, mais ceci est secondaire.

L'originalité des vertèbres caudales de *P. velox* (pour les 18 proximales) réside dans leurs dimensions dorso-ventrale, transversale et longitudinale, par rapport à celles de *Micropotamogale*.

Alors qu'entre les deux espèces la différence de taille s'exprime par le rapport 1/2 des dimensions linéaires des os du tronc et de la tête, les vertèbres caudales fournissent des rapports différents : dimension dorso-ventrale 1/3, transversale 1/2,5, longitudinale 1/2,5 pour les proximales, 1/2 pour les distales.

Il existe donc chez *P. velox*, par rapport à *Micropotamogale*, une disharmonie de développement des caudales qui traduit une évolution hypertrophique.

Cette évolution porte essentiellement sur les différentes apophyses. Le maximum de développement s'observe au niveau de l'arc neural : tandis que l'apophyse épineuse s'efface, les lames vertébrales s'accroissent en hauteur et les apophyses articulaires en largeur. Un important canal neural se trouve ainsi circonscrit et un cylindre nerveux médullaire s'observe jusqu'à la sixième caudale pour le moins. Entre l'apophyse articulaire antérieure hypertrophiée, le corps vertébral et l'apophyse transverse elle-même élargie, se trouve creusée une profonde gouttière qui s'étend sur les trois quarts de la longueur de la queue.

Au-dessous des apophyses transverses existent des hémapophyses ou chevrons. De telles formations sont plus répandues chez les Insectivores actuels que ne l'indique la littérature et moins involuées que dans les autres ordres de placentaires. Il s'agit néanmoins d'intercentres plus ou moins vestigiaux aboutissant rarement à un arc hémal complet.

Le cas de *P. velox* est différent : 21 hémapophyses, de la troisième à la vingt-quatrième caudale, montrent un développement anormal avec processus latéraux, et circonscrivent un canal hémal qui abrite (dans la portion proximale au moins) des vaisseaux aussi larges que l'aorte lombaire (<sup>2</sup>).

Entre l'apophyse transverse et les processus hémaux se creuse une gouttière parallèle à la précédente et aussi développée qu'elle.

Un processus de développement aussi particulier ne comporte cependant pas de néoformations. Les parties osseuses, en l'espèce les apophyses articulaires transverses et hémales, se retrouvent chez *Micropotamogale*, *Oryzoryctes* et bien d'autres Mammifères, mais toujours à un état plus ou moins involué qui est le propre des Mammifères.

Comme on ne saurait envisager que la queue de *P. velox* représente le type initial de cet organe dans la classe des Mammifères, on est conduit à voir dans le cas présent un processus d'évolution progressive à partir d'éléments déjà affectés d'évolution régressive et non pas seulement un arrêt du processus d'involution <sup>(3)</sup>.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2257.

<sup>(2)</sup> Les vertèbres caudales des Cétacés montrent des analogies de convergence partielle avec celles de *P. velox*. Le processus évolutif pourrait être de même ordre.

<sup>(3)</sup> Nous avons déjà signalé (*Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1997) des cas de ralentissement, voire de suspension, du processus involutif de certaines dents chez les *Soricidæ*.

CYTOLOGIE. — *Étude au microscope électronique de ganglions sympathiques de Mammifères*. Note (\*) de M. JACQUES TAXI, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Après plus de cinquante ans de recherches sur les ganglions sympathiques avec les seules ressources de la microscopie optique, trois conceptions principales de la synapse ganglionnaire, fondées surtout sur l'étude des Mammifères, se partagent encore la faveur des auteurs : l'interprétation réticulariste, celle de la plupart des neuronistes pour qui la synapse se réalise par contact direct entre les fibres préganglionnaires formant un appareil péricellulaire plus ou moins complexe et le soma neuronal, enfin la conception d'une synapse avec interposition de névroglie.

C'est dans l'espoir que le microscope électronique nous permettrait de trancher cette controverse que nous avons entrepris, à l'aide de ce nouveau moyen d'investigation, employé concurremment avec des méthodes classiques, l'étude de divers ganglions sympathiques du Rat et du Chat (en particulier du ganglion cervical supérieur), dont nous rapportons ici les premiers résultats.

Sur les coupes ultraminces, les neurones ganglionnaires sont aisément identifiables par leur grande taille, leur noyau clair et leur cytoplasme très chargé d'enclaves diverses, bien étudiées par S. L. Palay et G. E. Palade (1955) <sup>(1)</sup>. On retrouve, étroitement appliqués à la surface des neurones, de nombreux gliocytes (amphicytes, « Nebenzellen » de Stöhr). Le cytoplasme de cette névroglie périsonomatique se présente sous deux aspects bien différents; il peut apparaître soit chargé d'enclaves osmophiles (c'est généralement le cas au voisinage des noyaux), soit au contraire extrêmement pauvre en structures osmophiles. Ce dernier aspect est le plus fréquent. De nouvelles recherches seront nécessaires pour établir si ces aspects correspondent respectivement à des catégories différentes de gliocytes décrites antérieurement à l'aide du microscope ordinaire. D'autre

part, le cytoplasme névroglial se montre souvent traversé d'un système de cavités aplaties, d'une largeur de l'ordre du dixième de micron, par lequel le milieu interstitiel du ganglion s'insinue jusqu'à des distances très faibles de la surface neuronale dans le cas des gliocytes périsonomatiques.

C'est surtout à définir le type des connexions unissant les fibres nerveuses aux neurones que nous nous sommes attaché dans ces observations préliminaires. Chez les Batraciens (*Rana pipiens* et *R. catesbiana*), E. D. P. de Robertis et H. S. Bennett [1954 <sup>(2)</sup>, 1955 <sup>(3)</sup>], ont déjà envisagé ce problème. Ils ont pu notamment se convaincre de l'existence de synapses par contact direct. Nos observations sur *Rana esculenta* nous permettent de confirmer cette conclusion et d'apporter sur ce point quelques précisions complémentaires. La membrane synaptique, parfaitement continue, est formée de deux couches limitantes osmiophiles, présynaptique et postsynaptique, séparées par une zone claire. La largeur de cet espace clair paraît à peu près constante et égale à environ 130 Å. Les régions terminales des fibres présynaptiques sont chargées de vésicules ou granules osmiophiles, décrits simultanément par G. E. Palade et S. L. Palay (1954) <sup>(4)</sup> et E. D. P. de Robertis et H. S. Bennett (1954) <sup>(2)</sup>. La taille de ces vésicules varie ici entre 250 et 600 Å.

Chez le Chat et le Rat, nous avons constaté que les neurones sont enveloppés d'une couche de cytoplasme interrompue seulement par les doubles membranes marquant les limites de cellules juxtaposées. Quelle est la nature de ce revêtement ? Dans le cas où le cytoplasme contient un noyau, son identification comme gliocyte est de ce fait établie. Le problème est plus délicat lorsque les plages cytoplasmiques ne comportent pas de noyau ; mais deux faits nous ont permis néanmoins de conclure dans tous les cas à leur nature gliale : d'abord la similitude de leur structure avec celle des gliocytes identifiables par leur noyau ; d'autre part, la présence à leur intérieur de nombreuses expansions cellulaires reliées à la membrane limitante par des « mésos » en tout point comparables aux « mesaxons » observés pour la première fois par H. S. Gasser (1952) <sup>(5)</sup>, au niveau des fibres nerveuses amyéliniques. Ici aussi chaque « méso » est formé par l'accolement des deux membranes limitant l'invagination dont le fond est occupé par l'expansion cellulaire traversant le cytoplasme glial. Des nombreux prolongements cellulaires qui sont logés dans la couche gliale périsonomatique, certains peuvent être interprétés comme très probablement nerveux grâce aux particularités suivantes : en premier lieu, ils sont rattachés par un « méso » plus ou moins long et flexueux à la surface du gliocyte engainant. Ce critère ne saurait évidemment suffire, puisqu'on ne peut exclure *a priori* qu'une interpénétration de gliocytes ne puisse entraîner la formation de « mésos » analogues. D'autre part, ils peuvent contenir, en amas denses, des vésicules d'un type comparable aux vésicules

synaptiques dont nous avons parlé plus haut (*fig. 2 et 4*). Les coupes de gliocytes dûment identifiés par leur noyau n'en présente jamais, et il apparaît de ce fait probable qu'elles appartiennent en propre à certaines régions de l'axoplasme terminal. De tels prolongements ont pu être observés à des distances très faibles (souvent inférieures à  $1/10^0$  de micron) de la surface du neurone (*fig. 6*); leur « mésaxon » les relie soit à la surface libre du gliocyte, soit à celle qui s'applique contre le neurone (*fig. 2*). Nous n'avons en revanche jamais pu observer jusqu'à présent de contact direct de ces expansions nerveuses avec le neurone. L'existence de contacts directs entre fibres nerveuses et somas neuronaux apparaissant improbable, deux hypothèses restent à envisager, du moins en ce qui concerne le matériel étudié ici. La première est celle de l'interposition d'une mince couche de névroglie entre les terminaisons des fibres présynaptiques et les neurones ganglionnaires. Cette hypothèse paraît douteuse si l'on tient compte des résultats décrits plus haut chez la Grenouille et de toutes les autres observations qui ont été faites jusqu'à présent à l'aide du microscope électronique sur des synapses interneuronales. L'autre hypothèse qu'on est alors amené à envisager, c'est que, dans le cas des ganglions de Mammifères étudiés ici, la synapse siège principalement au niveau des dendrites. Il est possible que des aspects comme celui de la figure 5 correspondent au contact direct d'un fin prolongement dendritique avec une terminaison nerveuse chargée de vésicules synaptiques.

Pour conclure, rappelons d'abord que, chez les Mammifères comme chez les Batraciens, les observations faites au microscope électronique ruinent définitivement toute interprétation réticulariste de la structure du système nerveux autonome, dont tous les éléments sont bien limités par des membranes osmiophiles. D'autre part, l'étude comparée montre que la morphologie générale des connexions entre fibres nerveuses et neurones diffère notablement chez les Batraciens et chez les Mammifères. Enfin, contrairement à ce qu'on observe dans les ganglions sympathiques de la Grenouille où il est aisé de montrer l'existence de connexions directes entre les fibres nerveuses et la surface du soma neuronal sous la forme d'une apposition des membranes limitant les deux éléments de la synapse, dans les ganglions sympathiques du Chat et du Rat, un revêtement névroglique continu ne laisse aucune place à un affrontement direct et suggère l'hypothèse que la synapse siège principalement au niveau des dendrites.

#### EXPLICATION DE LA PLANCHE.

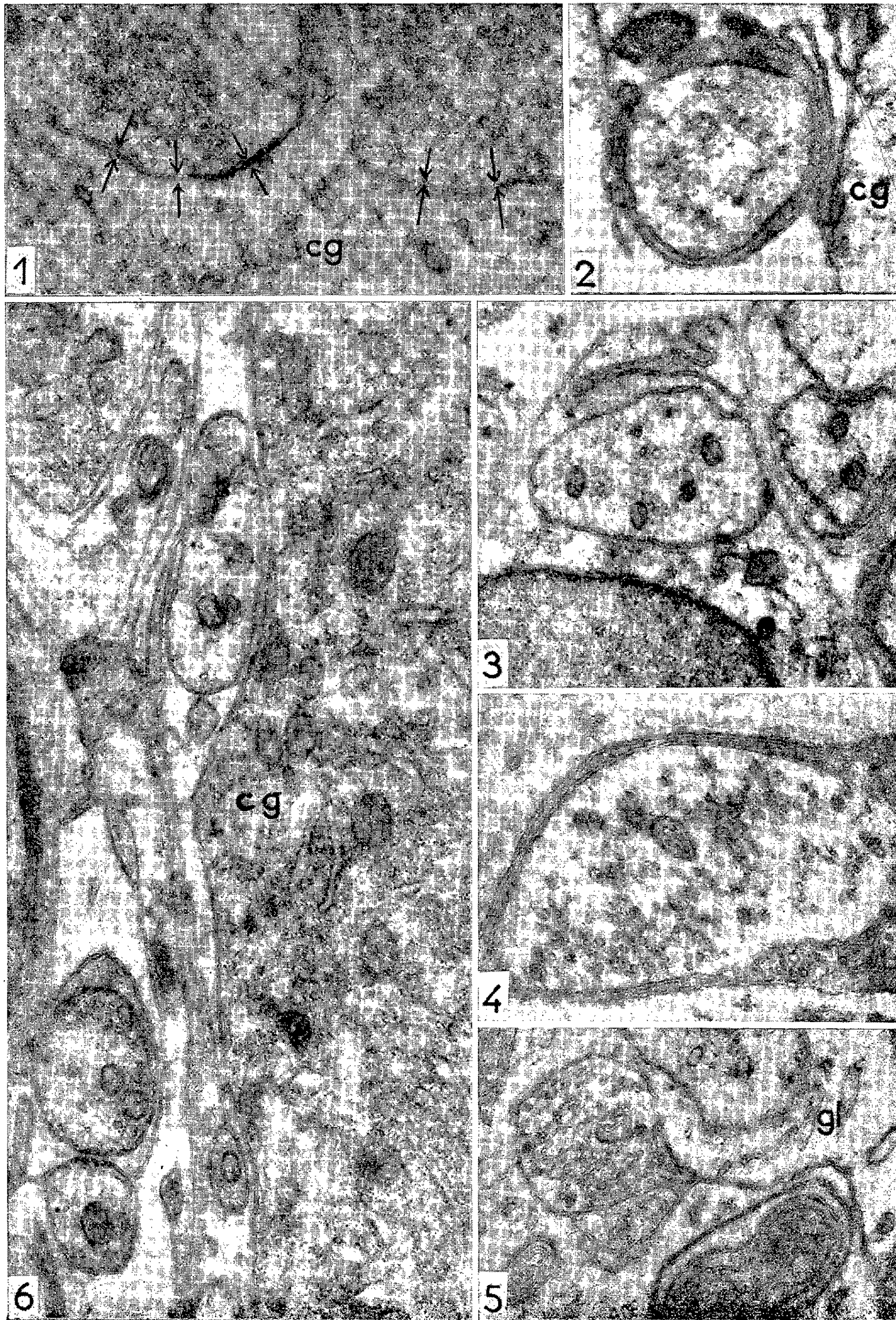
Pièces fixées au tétroxyde d'osmium à 1 % tamponné selon Palade (pH 7,4).

Observations au microscope électronique R. C. A. E. M. U. 3 B.

Légendes : c. g., cellule ganglionnaire; gl, gliocyte.

Fig. 1. — Ganglion sympathique abdominal (Grenouille). La coupe passe par deux terminaisons nerveuses entrant directement en contact avec la surface d'un neurone. Les flèches encadrent les membranes









présynaptique et postsynaptique au niveau de leur apposition. De nombreuses vésicules sont visibles dans les terminaisons nerveuses. ( $\times 25\,500$ .)

Fig. 2. — Ganglion cervical supérieur (Rat). Au sein d'un gliocyte, fibre nerveuse remplie de vésicules au voisinage de la surface d'un neurone, mais sans rapport avec elle. « Mesaxons » reliant la fibre aux membranes externe et interne du gliocyte. ( $\times 27\,000$ .)

Fig. 3. — Ganglion cervical supérieur (Rat). Fibre amyélinique simple attachée par un long « mesaxon » à la surface du gliocyte engainant. ( $\times 31\,000$ .)

Fig. 4. — Ganglion cervical supérieur (Rat). Fibre nerveuse chargée de vésicules. ( $\times 38\,000$ .)

Fig. 5. — Ganglion cervical supérieur (Rat). Fibre nerveuse chargée de vésicules accolée à un fin prolongement, qui pourrait être dendritique. ( $\times 27\,000$ .)

Fig. 6. — Ganglion cervical supérieur (Rat). Dans la mince couche gliale qui borde le neurone, vers le bas de la figure, fin prolongement séparé du neurone par une épaisseur de glie d'environ un vingtième de micron. Le « mesaxon » émet une très courte branche latérale vers la surface du gliocyte appliquée contre le neurone. Vers le haut de la figure, toujours dans la même couche gliale, et à la même distance du neurone, deux éléments de nature indéterminée, étroitement accolés et liés aux mêmes « mesaxons ». ( $\times 30\,000$ .)

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *J. Biophys. Bioch. Cyt.*, **1**, 1955, p. 69-88.

(<sup>2</sup>) *Fed. Proc.*, **13**, 1954, p. 35.

(<sup>3</sup>) *J. Biophys. Bioch. Cyt.*, **1**, 1955, p. 47-56.

(<sup>4</sup>) *Anat. Rec.*, **118**, 1954, p. 335.

(<sup>5</sup>) *Cold. Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, **17**, 1952, p. 32-36.

(Laboratoire de Biologie Animale [P. C. B.], Faculté des Sciences, Paris,  
et Laboratoire de microscopie électronique appliquée  
à la Biologie, C. N. R. S., Paris.)

PHYSIOLOGIE. — *Nouveaux caractères de la protection exercée par l'acide ascorbique contre la carence B<sub>1</sub>*. Note (\*) de M<sup>lle</sup> **THÉRÈSE TERROINE** (<sup>1</sup>), présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'acide ascorbique réduit considérablement la créatinurie de carence B<sub>1</sub> chez le Rat; il abaisse faiblement l'hypercréatinurie du jeune mais est sans effet sur celle de l'adulte carencé. Le bleu de méthylène, la thionine, l'acide succinique, le ClNH<sub>4</sub> n'ont aucune activité vicariante en carence B<sub>1</sub>. Cette activité est exercée par l'acide isoascorbique avec la même intensité que par l'acide ascorbique.

S'ajoutant à ceux antérieurement mis en évidence (<sup>2</sup>), deux nouveaux caractères du rôle vicariant de l'acide ascorbique en avitaminose B<sub>1</sub> vont être analysés successivement.

1. *Inhibition partielle des hypercréatinurie et créatininurie de carence B<sub>1</sub> par l'acide ascorbique*. — Des rats mâles albinos, soit jeunes pesant initialement 60 g, soit adultes, sont divisés en quatre lots soumis respectivement à l'un des régimes suivants dont la composition a été déjà donnée (<sup>2</sup>) : régime de carence ordinaire en B<sub>1</sub>, le régime précédent additionné de 3 % d'acide ascorbique, régime témoin complet donné en quantité restreinte égale à celle ingérée par le lot carencé en B<sub>1</sub> non supplémenté d'acide ascorbique; régime témoin donné *ad libitum*.

Après 35 jours de traitement les déterminations urinaires des corps créatiniques sont effectuées par la méthode de Folin. De l'ensemble de nos résultats, dont l'essentiel apparaît dans le tableau suivant, il ressort que :

Nature des régimes.	Poids des animaux.	Ingéré (g par j).	Créatine urinaire (mg/100 g/24 h).	Créatinine urinaire (mg/100 g/24 h).
<i>1° Rats jeunes.</i>				
Régime témoin <i>ad libitum</i> ...	193 (150-224)	18	0,77 (0,57-1,09)	4,97 (4,56-5,65)
Régime témoin <i>restreint</i> ...	107 (87-120)	5	1,75 (0,89-3,34)	4,70 (3,54-5,61)
Régime carencé en B <sub>1</sub> .....	94 (88-104)	5	7,21 (4,02-9,76)	8,38 (7,08-10,0)
Régime carencé en B <sub>1</sub> + 3 % d'acide ascorbique.....	160 (136-188)	14	1,61 (1,19-2,03)	6,63 (5,33-8,84)
<i>2° Rats adultes.</i>				
Régime témoin <i>ad libitum</i> ...	288 (267-301)	18	0,64 (0,55-0,71)	5,40 (5,41-5,86)
Régime témoin <i>restreint</i> ...	223 (218-228)		0,50 (0,25-0,78)	5,53 (4,78-5,93)
Régime carencé en B <sub>1</sub> .....	197 (189-207)	5 5	3,54 (2,02-5,66)	7,14 (6,20-8,48)
Régime carencé en B <sub>1</sub> + 3 % d'acide ascorbique.....	269 (252-277)	17	1,04 (0,97-1,13)	6,88 (6,62-7,27)

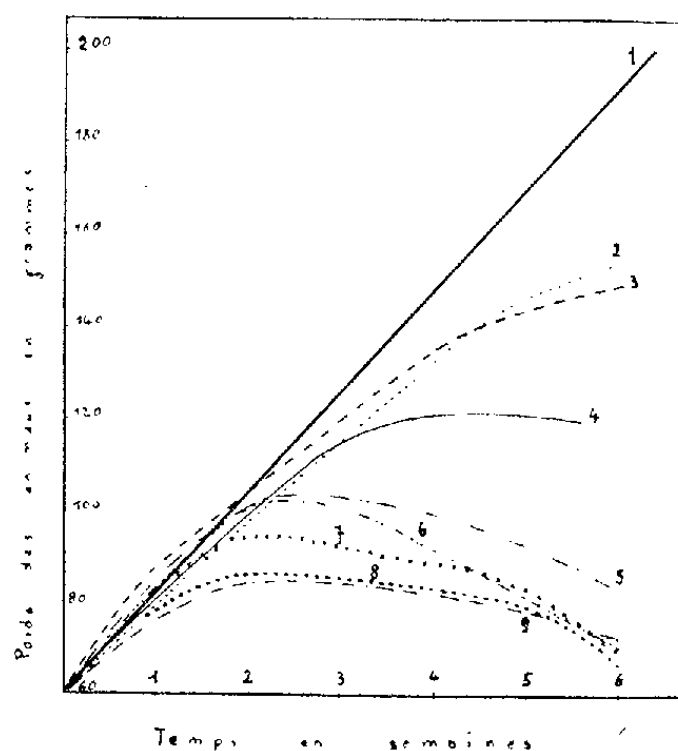
1° L'acide ascorbique inhibe énergiquement, sans l'enrayer totalement, la très forte créatinurie du Rat jeune ou adulte en carence B<sub>1</sub>. Cette hypercréatinurie est bien caractéristique, sinon spécifique, de l'avitaminose B<sub>1</sub>, car nous avons pris soin de l'enregistrer six jours au moins avant la mort; elle ne peut donc être imputée au trouble du métabolisme azoté s'observant dans la phase immédiatement prémortelle. Les animaux ne présentent, en outre, durant les déterminations, aucun des symptômes nerveux caractéristiques de la phase ultime de la carence B<sub>1</sub>;

2° L'abaissement considérable de la créatinurie de carence B<sub>1</sub> par l'acide ascorbique a lieu bien que l'épuisement en vitamine B<sub>1</sub> du foie et du muscle soit identique ou légèrement inférieur à celui observé chez les animaux carencés non supplémentés (*voir* tableau).

3° L'acide ascorbique est, en revanche, peu apte chez le Rat jeune et totalement inapte chez le Rat adulte à réduire l'hypercréatinurie de carence B<sub>1</sub>.

Nature des régimes.	Concentration en vitamine B <sub>1</sub> ( $\mu\text{g/g}$ frais).		
	Foie.		Muscle.
	Rats jeunes.	Rats adultes.	Rats jeunes.
Régime témoin <i>restreint</i> ...	9,18 (7,5-10,05)	8,1 (7,2-12,9)	2,1 (1,4-2,5)
Régime carencé en B <sub>1</sub> .....	0,73 (0,25-1,32)	0,50 (0,19-0,87)	0,6 (0,5-0,9)
Régime carencé en B <sub>1</sub> + 3 % d'acide ascorbique.....	0,39 (0,20-1,0)	1,10 (0,49-1,6)	0,6 (0,4-0,9)

2. *Recherche des causes du rôle vicariant de l'acide ascorbique en carence B<sub>1</sub>.*  
— L'influence favorable de l'acide ascorbique est-elle due à la valeur de son  $rH$  ( $E'_0 = 0,058$  à pH 7) ? à sa fonction acide ? à l'intégrité de constitution de sa molécule toute entière ? Pour examiner la valeur de ces hypothèses nous avons recherché si cette influence favorable est ou non partagée : 1° avec des agents d'oxydo-réduction ayant un  $rH$  voisin de celui de l'acide ascorbique tel la thionine ( $E'_0 = 0,062$ ) ou le bleu de méthylène ( $E'_0 = 0,011$ ) ; 2° avec des acides tel l'acide succinique ou des générateurs d'acide comme  $\text{ClNH}_4$  ; 3° avec un isomère de l'acide ascorbique, l'acide isoascorbique.



Évolution pondérale comparée de rats recevant :

1. un régime normal *ad libitum* ;
2. un régime carencé en B<sub>1</sub> et supplémenté de 3 % d'acide ascorbique ;
3. un régime carencé en B<sub>1</sub> et supplémenté de 3 % d'acide isoascorbique ;
4. un régime *normal limité* ;
5. un régime carencé en B<sub>1</sub> ;
6. un régime carencé en B<sub>1</sub> et supplémenté avec 3 % d'acide succinique ;
7. régime carencé en B<sub>1</sub> et supplémenté avec 0,1 %  $\text{ClNH}_4$  ;
8. régime carencé en B<sub>1</sub> et supplémenté avec 0,09 % de thionine ;
9. régime carencé en B<sub>1</sub> et supplémenté avec 0,12 % de bleu de méthylène.

Les conséquences de l'administration de chacune de ces substances sur l'allure de l'évolution pondérale tout au long de la carence  $B_1$  de lots distincts de rats apparaissent dans la figure ci-dessus.

Ces résultats conduisent à supposer que :

1° Les causes du rôle vicariant de l'acide ascorbique en carence  $B_1$  ne relèvent pas strictement de son niveau d'oxydo-réduction ou de sa fonction acide sinon des agents d'oxydo-réduction de  $rH$  voisin où des agents acides auraient vraisemblablement exercé par analogie, à un degré quelconque, une protection contre l'avitaminose  $B_1$ ;

2° La faculté vicariante de l'acide ascorbique n'est pas liée à sa qualité de « vitamine c ». Cette faculté est, en effet, partagée à égalité avec l'acide isoascorbique, de constitution différente, et presque totalement dénué de pouvoir antiscorbutique. La cause du pouvoir protecteur de l'acide ascorbique contre la carence  $B_1$  reste donc entièrement à découvrir.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) Avec la collaboration technique de M<sup>lles</sup> F. Buisson et G. Roux.

(<sup>2</sup>) TH. TERROINE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2767 et 243, 1956, p. 968.

(Laboratoire de Biochimie de la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Développement du potentiel post-synaptique en présence du potentiel d'action dans le soma neuronique du ganglion d'Escargot (Helix pomatia)*. Note (\*) de M. LADISLAV TAUC, présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons appliqué la technique d'enregistrement intracellulaire au soma neuronique du ganglion sous-œsophagien de *Helix pomatia*, stimulé par voie orthodromique, c'est-à-dire par l'intermédiaire des jonctions synaptiques (schéma, fig. 1). Étant donné la multiplicité des voies afférentes qui aboutissent à la cellule, on peut graduer l'intensité de cette excitation indirecte en augmentant par l'intensité du stimulus le nombre de fibres activées. Dans ces conditions, on fait apparaître d'abord une onde lente, le potentiel post-synaptique d'excitation (fig. 1, tracé 5), qui engendre lui-même un (ou plusieurs) potentiel d'action (fig. 1, tracés 1, 2, 3, 4). En 6 de la figure 1, nous montrons le potentiel d'action isolé obtenu par stimulation électrique directe de la cellule par une deuxième électrode intracellulaire.

Dans la présente Note, nous nous sommes intéressé à la répercussion possible du potentiel d'action sur le cours du potentiel post-synaptique. Étant donné que le processus tout ou rien représente un bouleversement membranaire important, il peut sembler que le processus post-synaptique soit condamné à s'effacer après l'apparition du potentiel d'action. Mais

nous avons déjà démontré ailleurs <sup>(1)</sup> que cette conception ne peut pas être soutenue. En effet, dans le cas d'une stimulation des afférences répétée à intervalles réguliers, une sommation des potentiels post-synaptiques d'excitation peut être enregistrée dans la cellule; et si par exemple le potentiel critique nécessaire pour la réponse maximale est atteint au bout du cinquième stimulus, la pointe qui apparaît alors n'efface pas complètement la dépolarisation préexistante et seuls deux autres stimuli suffiront pour donner lieu à un nouveau potentiel somatique. Par contre, cet effet n'est pas observé pour des potentiels électrotoniques seuls obtenus par une répétition des stimuli directs. Ces faits prouvent indiscutablement que le potentiel d'action n'efface pas complètement le processus post-synaptique, comme d'ailleurs le montrent aussi les tracés de la figure 1.

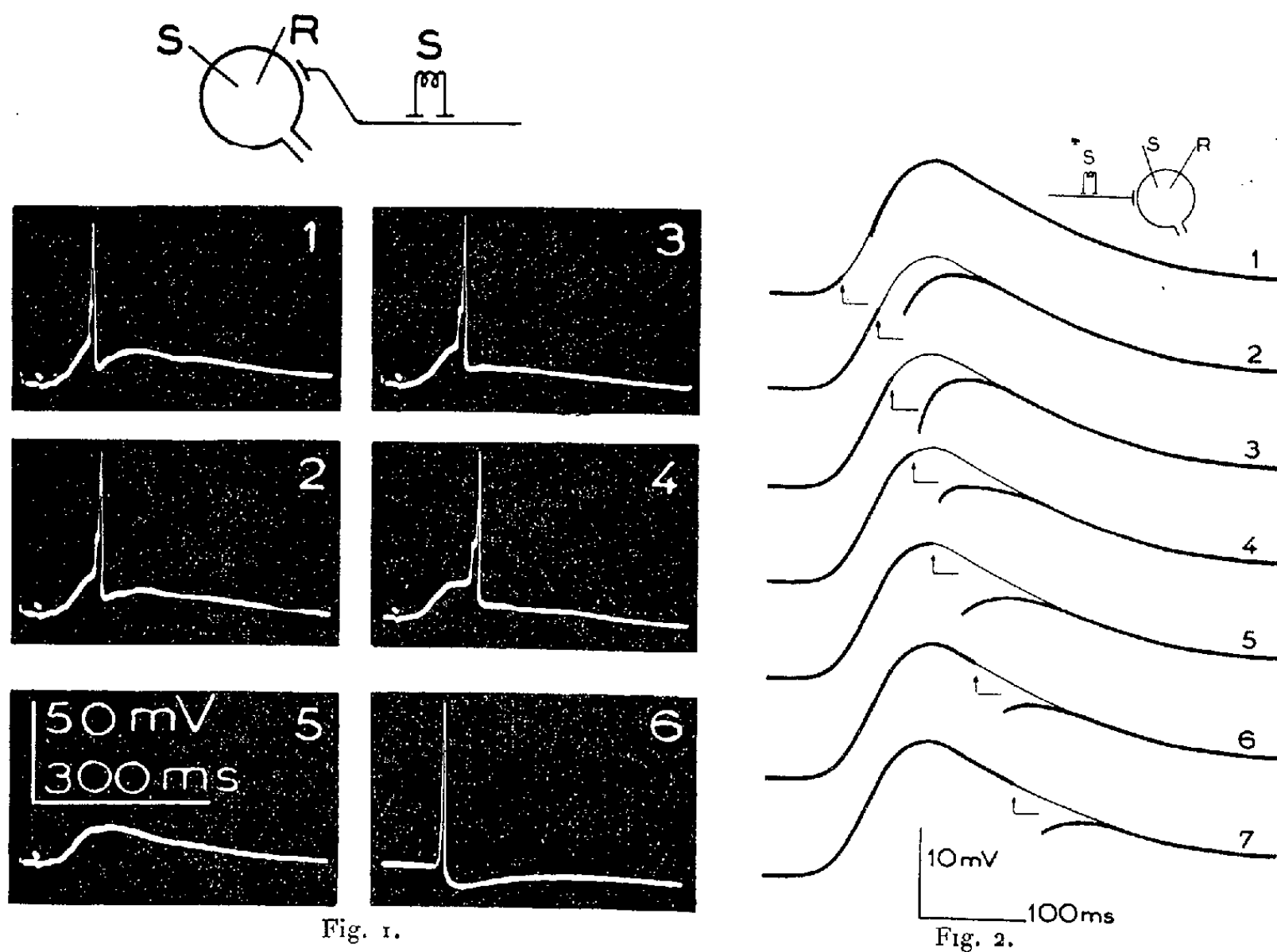


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Enregistrements intracellulaires de la réponse du soma neuronique à un stimulus électrique bref, appliqué sur la voie afférente (1-5). L'arrivée de l'influx afférent donne lieu dans la cellule à l'apparition d'un potentiel post-synaptique d'excitation, sur lequel peut se greffer, avec plus ou moins de retard, le potentiel d'action (1-4). En 6, potentiel d'action obtenu par stimulation directe intracellulaire (électrodes S-R jumelées). La membrane de la cellule a été artificiellement hyperpolarisée pour empêcher l'apparition de plusieurs pointes au sommet du potentiel synaptique.

Fig. 2. — Tracés montrant en enregistrement intracellulaire l'évolution du potentiel post-synaptique interrompu aux différents stades de son évolution par une pointe provoquée par un stimulus électrique direct. Les courbes épaisses ont été obtenues en soustrayant de l'enregistrement réel du complexe la forme du potentiel d'action isolé. Les flèches signalent le commencement de la pointe; le trait horizontal indique la durée de la baisse d'impédance qui accompagne la pointe; pendant cette période, le tracé ne peut être déduit avec précision.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons superposé artificiellement à un post-potentiel synaptique sous-liminaire un potentiel d'action obtenu par stimulation directe. En soustrayant le potentiel d'action simple du complexe ainsi obtenu, on peut se rendre compte de la déformation subie par le processus synaptique. C'est ce que montre la figure 2, dans laquelle nous avons représenté par un trait horizontal le temps occupé par la variation de conductivité membranaire qui accompagne la pointe et qui représente assez bien le processus ionique principal <sup>(2)</sup>.

On voit qu'il se produit une certaine perturbation au moment de la réponse, mais qu'après le retour de la conductivité initiale, le cours du post-potentiel synaptique rejoint assez rapidement la branche de descente normale. Il est intéressant de remarquer que les potentiels d'action provoqués par stimulation directe ou indirecte agissent d'une façon identique sur le cours du potentiel post-synaptique, tel qu'on l'enregistre.

Ces résultats peuvent s'expliquer en partie par le caractère composite du potentiel post-synaptique d'excitation formé d'une grande quantité de potentiels élémentaires plus brefs et dispersés temporairement à cause de la différence de la rapidité de conduction des fibres afférentes; mais, même dans ces conditions, on aurait dû observer, après l'apparition de la pointe, un déficit du niveau de dépolarisation, soit lors d'une sommation des potentiels post-synaptiques d'excitation, soit au moment où le potentiel observé rejoint le niveau d'un potentiel post-synaptique pur (*fig. 2*).

Il semble ainsi nécessaire d'admettre que, conformément aux notions qui tendent à s'imposer <sup>(3)</sup>, un potentiel post-synaptique, enregistré avec une électrode intracellulaire, comporte deux composantes différemment influencées par l'apparition du potentiel d'action dans la cellule : l'une purement sub-synaptique, l'autre électrotonique. Cette dernière doit être évidemment supprimée en totalité par le potentiel d'action, tandis que la composante synaptique resterait intacte. C'est l'augmentation brusque de conductivité de la membrane qui doit empêcher la mise en évidence de la composante synaptique aux environs du sommet de la pointe; par contre, cette composante peut reparaître en totalité quand l'impédance redevient normale, c'est-à-dire sur les tracés de la figure 2, environ 25 ms après le commencement de la pointe. A partir de ce moment, cette composante peut de nouveau exercer des effets électrotoniques sur le reste de la membrane, qui retrouve le niveau du potentiel synaptique normal. La constante de temps de ce retour est identique à celle relevée par stimulus direct, correspondant ainsi à la charge électrotonique de la membrane.

Le tracé est évidemment compliqué par l'arrivée d'influx tardifs qui produisent leurs propres potentiels post-synaptiques.

Il semble que nous puissions conclure en admettant que dans la cellule

ganglionnaire de l'Escargot, le potentiel d'action ne détruit pas, dans les zones sub-synaptiques, le processus primaire d'excitation qu'y a déclenché l'agent transmetteur, et qu'ainsi le soma puisse, après sa décharge, retrouver une certaine élévation de son niveau d'excitabilité.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) L. TAUC, *J. Physiologie*, **47**, 1955, p. 769-792.

(<sup>2</sup>) A. FESSARD et L. TAUC, *J. Physiologie*, **48**, 1956, p. 541-544.

(<sup>3</sup>) M. ALTAMIRANO, C. W. COATES et H. GRUNDFEST, *J. gen. Physiol.*, **38**, 1955, p. 319-360.

(Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C.N.R.S., Paris.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Étude comparée, à l'échelle neuronique, des activités évoquées dans un relais somesthésique primaire et un relais somesthésique secondaire.* Note de M<sup>me</sup> DENISE ALBE-FESSARD, M<sup>lle</sup> ARLETTE ROUGEUL et M. SERGE TSOUHADZÉ, présentée par M. Maurice Fontaine.

La distribution somatotopique des afférences au niveau du relais thalamique spécifique de la somesthésie (noyau ventral postérieur) est une notion qui semble aujourd'hui solidement établie. Plusieurs auteurs ont en effet montré, chez le Chat et chez le Singe, que les zones du noyau ventral postérieur (*pars lateralis*, V. P. L. et *pars medialis*, V. P. M.) où apparaissent les réponses évoquées produites par des stimulations périphériques contralatérales, correspondent de manière nettement ordonnée aux régions du corps où les stimulations ont été portées (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>).

Par ailleurs, reprenant certaines indications données par T. E. Starzl, C. N. Taylor et H. W. Magoun (<sup>5</sup>), nous avons pu montrer (<sup>6</sup>) que, chez le Chat, le noyau centre médian, qui appartient au groupe des noyaux thalamiques intralaminaires, joue un rôle de relais somesthésique secondaire, interposé sur l'une des voies afférentes qui aboutissent au cortex non spécifique. L'exploration pratiquée par nous dans le centre médian à l'aide d'électrodes concentriques bipolaires d'un diamètre externe relativement grand (macroélectrodes de 0,5 mm) nous a montré que les caractéristiques de répartition des réponses dans ce noyau, lors de la stimulation périphérique de différents points du corps, s'opposaient de façon frappante aux caractéristiques de distribution somatotopique obtenues dans les mêmes conditions dans le noyau ventral postérieur. En effet, il est possible, en un point quelconque du noyau centre médian de recueillir des activités évoquées similaires, en réponse à des stimulations variées ipsi ou contralatérales sans distinction d'origine des stimulations.

Au cours de cette étude, il nous était, en outre, apparu que l'on observe toujours des occlusions entre les activités qui sont évoquées en un même



point du centre médian par des messages issus de points de la périphérie qui peuvent être très distants les uns des autres. C'est ainsi que, pour prendre un exemple, la réponse à la stimulation cutanée de l'extrémité du membre ipsilatéral antérieur empêche l'apparition de la réponse à la stimulation du membre contralatéral antérieur, lorsque les deux chocs sont délivrés simultanément ou avec un léger décalage dans le temps. Ces occlusions ne peuvent évidemment pas s'observer dans le noyau ventral postérieur en raison de l'arrangement somatotopique des afférences dans ce noyau; nous avons été conduits à les interpréter comme le signe de convergences d'afférences d'origines variées sur chaque neurone du centre médian.

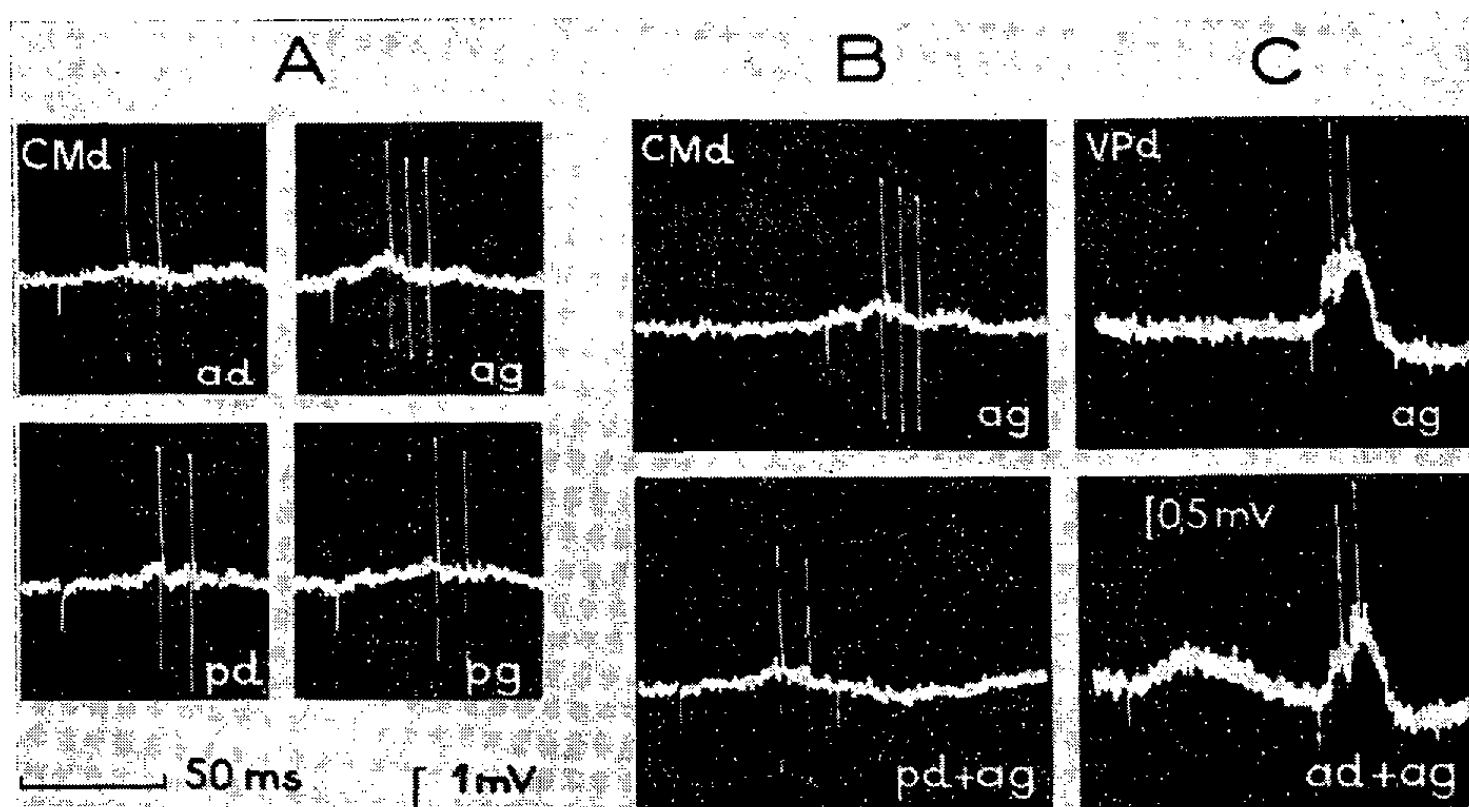
Cependant, le défaut de finesse de l'analyse que nous avons pratiquée à l'aide de macroélectrodes, ne permettait pas de déterminer avec certitude si nous nous trouvions en présence de véritables convergences ou si nous avions affaire à des inhibitions réciproques s'établissant entre neurones voisins pourvus chacun d'afférences propres. Seule une étude conduite à l'échelle neuronique pouvait permettre un choix entre les deux hypothèses. Ce sont les résultats de cette étude que nous rapportons ici.

Notre travail a porté sur 13 chats anesthésiés au chloralose. Les dérivations ont été pratiquées cette fois à l'aide de microélectrodes (pipettes de verre, dont le diamètre à l'extrémité est inférieur à  $1\ \mu$ ) qui ont permis de recueillir les activités unitaires extracellulaires. Les localisations intrathalamiques ont été obtenues à l'aide de la méthode stéréotaxique selon les coordonnées de l'atlas de H. Jasper et C. Ajmone-Marsan (<sup>1</sup>), les descentes ont été pratiquées à travers le cortex conservé intact. Par cette méthode, certaines unités ont pu être observées pendant près de 30 mn. Les expériences ont essentiellement porté sur l'étude du comportement des unités isolées rencontrées dans le centre médian; mais, à titre comparatif, le noyau ventral postérieur a été exploré à l'aide de la même technique.

Dans ces conditions, nous avons pu montrer qu'au niveau du centre médian une unité neuronique répond à la stimulation des quatre membres (stimulation électrique de la peau) (*fig. A*). Chaque réponse est constituée par une très faible déviation lente négative, surmontée d'un train de spikes; pour chaque stimulation, la forme de la réponse est la même, seuls varient la latence, la fréquence et le nombre des spikes; la constance de l'amplitude de ces dernières est une preuve (classiquement admise) que l'on a bien affaire à l'activité d'un seul neurone. Des combinaisons diverses, deux à deux, des stimulations des quatre membres, nous ont permis d'observer des phénomènes d'occlusion totale (*fig. B*) durant jusqu'à 300 ms.

Au niveau du noyau ventral postérieur, il nous est apparu que la règle

générale, qui souffre quelques exceptions, est qu'une unité neuronique n'est pas activée à la fois par des stimulations portées sur des membres différents (nous n'avons pas cherché ici la preuve d'une somatotopie plus fine). La figure C représente une unité neuronique répondant à la seule stimulation de la patte antérieure contralatérale.



Chat anesthésié au chloralose et curarisé. Dérivations entre une microélectrode et une électrode indifférente. Une dérivation vers le haut correspond à une négativation de la microélectrode.

- A. Dans le Centre Médian, réponses d'une même unité cellulaire lors de la stimulation cutanée de l'extrémité des pattes antérieures droite et gauche (*ad*, *ag*) et postérieures droite et gauche (*pd* et *pg*).
- B. Pour la même unité dans le Centre Médian, en haut, réponse à la stimulation du membre antérieur contralatéral; en bas, cette stimulation est précédée par celle du membre postérieur ipsilatéral. On remarquera l'occlusion totale de la seconde réponse.
- C. Dans le noyau ventral postérieur du thalamus, réponses d'une unité cellulaire : en haut, stimulation de la patte antérieure contralatérale; en bas, même stimulation précédée par la stimulation de la patte antérieure ipsilatérale. On remarquera que cette dernière ne provoque pas de réponse de l'unité étudiée.

Ainsi cette étude confirme l'opposition foncière des types d'organisation de deux structures qui jouent le rôle de relais somesthésiques : organisation somatotopique dans le cas du noyau ventral postérieur; organisation convergente très homogène dans le cas du noyau centre médian. On sait que cette opposition se retrouve, avec les mêmes particularités, au niveau des projections corticales qui correspondent à ces deux relais thalamiques. A ce niveau la distribution somatotopique de l'aire somesthésique spécifique fait contraste avec le système des « foyers » de convergence du cortex non spécifique où, chez l'animal chloralosé, en chaque point actif, viennent aboutir des afférences somesthésiques provenant de tous les points du corps (D. Albe-Fessard et A. Rougeul, 1955) (\*). Nos résultats montrent donc que le mode de distribution final des afférences qui gagnent le cortex se trouve déjà, pour l'essentiel, réalisé au niveau des structures thalamiques.

- (<sup>1</sup>) H. T. CHANG et T. C. RUCH, *J. Anat. London*, **41**, 1947, p. 150-164.  
 (<sup>2</sup>) V. B. MOUNTCASTLE et E. HENNEMAN, *J. Neurophysiol.*, **12**, 1949, p. 85-100.  
 (<sup>3</sup>) V. B. MOUNTCASTLE et E. HENNEMAN, *J. Comp. Neurol.*, **97**, 1952, p. 409-446.  
 (<sup>4</sup>) J. E. ROSE et V. B. MOUNTCASTLE, *J. Comp. Neurol.*, **97**, 1952, p. 441-490.  
 (<sup>5</sup>) *J. Neurophysiol.*, **14**, 1951, p. 461-477.  
 (<sup>6</sup>) D. ALBE-FESSARD et A. ROUGEUL, *J. Physiol.*, Paris, **48**, 1956, p. 370-374.  
 (<sup>7</sup>) *A stéréotaxie atlas of the diencephalon of the cat*, Nat. Research. council of Canada, Ottawa, 1955.  
 (<sup>8</sup>) *J. Physiol.*, Paris, **47**, 1955, p. 69-72.

(Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S., Paris.)

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude cytologique et genèse des galles bactériennes des Rubiacées africaines du genre Psychotria*. Note(\*) de M. ÉDOUARD ADJANOHOON, présentée par M. Raoul Combes.

Description des galles bactériennes des *Psychotria* d'Afrique tropicale. La bactérie, transmise par la graine, existe dans les bourgeons et pénètre dans les ébauches foliaires. Elle a été isolée. Inoculée dans le parenchyme sain des feuilles adultes, elle y produit ses effets caractéristiques. Il ne s'agit pas, chez ces espèces africaines, d'un *Mycobacterium*, mais d'une bactérie non acido-résistante, du groupe des *Flavobacterium*.

On sait que chez de nombreuses espèces appartenant au grand genre *Psychotria*, ainsi qu'à certains autres genres de Rubiacées tropicales ou subtropicales, les feuilles portent constamment des galles bactériennes; la plus importante étude publiée sur ces galles (<sup>1</sup>) concerne des *Psychotria* d'Indonésie. Nous avons recherché, pour la première fois, quelle est, à cet égard, la situation des *Psychotria* des forêts denses d'Afrique occidentale.

De nombreuses espèces de cette région (*Psychotria calva*, *Psychotria cornuta*, *Psychotria brachyanthera*, *Psychotria brachyantheroides*) présentent de petites tumeurs d'un vert intense, localisées en certains points de la face inférieure du limbe. Leur forme et leur distribution, constantes chez une même espèce, ne sont pas identiques chez toutes; disposées chez certaines espèces sous forme de bandes ou de stries le long de la nervure médiane, elles sont, chez d'autres espèces, dispersées entre les nervures et apparaissent alors comme un semis de taches au contour circulaire ou irrégulier. Dans tous les cas, la structure histologique et la couleur (d'un vert intense) de la galle sont les mêmes.

Chez *Psychotria calva* Hiern, étudiée à titre d'exemple, les galles sont situées dans le parenchyme foliaire plus ou moins lacuneux qui entoure le faisceau libéro-ligneux. Elles sont latérales, très proches de l'épiderme inférieur stomatifère, ne sont visibles que sur la face inférieure des feuilles.

Une galle complètement développée est constituée par un amas de tissu épaissi par hyperplasie du parenchyme; elle est parfaitement séparée

du mésophylle par deux ou trois assises de cellules recloisonnées, mais non subérisées, formant un véritable manchon limitant qui reste fortement chlorophyllien.

Les bactéries occupent les espaces intercellulaires qu'elles remplissent intégralement. Elles y sont noyées dans un mucilage abondant. Les cellules de l'hôte contiennent de nombreux chloroplastes et leurs vacuoles sont très riches en tanoïdes. Abondance et développement des chloroplastes d'une part, richesse en tanoïdes d'autre part, distinguent ces cellules de la galle de l'ensemble des cellules du mésophylle normal.

Ainsi que l'a indiqué von Faber <sup>(1)</sup>, les bactéries, compagnes permanentes de leur hôte (elles sont transmises par les graines), existent dans chaque bourgeon. Elles pénètrent ainsi, dans les très jeunes ébauches foliaires, au niveau d'une zone privilégiée de l'épiderme en voie de différenciation et provoquent la formation, dans le parenchyme encore indifférencié, d'un cordon lacuneux qui souligne leur trajet jusqu'au point d'élection du développement de la galle. La présence des bactéries au milieu des cellules des ébauches foliaires entretient une activité mitotique importante dans la région infectée, activité qui va se poursuivre dans les feuilles jeunes en voie d'épanouissement et donner ainsi naissance au tissu hyperplasié de la galle à l'intérieur du manchon parenchymateux qui l'entoure.

Dès cet épanouissement, l'activité mitotique de la galle devient donc indépendante de celle de la feuille, elle persiste dans la galle, alors qu'elle est définitivement éteinte dans les parties normales de la feuille. Au fur et à mesure du développement de la jeune galle, les chloroplastes s'accumulent dans les cellules de la galle où ils deviennent, par surcroît, très volumineux.

Une fois constituée, la galle est définitive. Elle n'est éliminée qu'avec la feuille, quand celle-ci jaunit et tombe. Mais auparavant, la galle s'ouvre fréquemment par une fente longitudinale.

Dans une galle adulte, les cellules bactériennes offrent des déformations caractéristiques telles qu'un gonflement total ou partiel, ou, au contraire, un étirement anormal. Ce sont des formes d'involution qui évoquent les bactéroïdes des Légumineuses.

Les essais d'isolement de l'agent cécidogène ont permis d'obtenir des cultures pures d'une bactérie dont l'inoculation, dans des régions saines des feuilles, chez les espèces sensibles, détermine la formation d'un bourrelet hyperplasié d'un vert intense, marquant la limite de l'inoculation. Cette expérience montre que les formes définies des galles naturelles sont liées aux modalités régulières de l'inoculation au niveau des ébauches foliaires.

La bactérie, de couleur jaune, a la forme de petits bâtonnets plus ou moins courbés, dont la longueur varie de 0,7 à 3,5  $\mu$  et l'épaisseur de 0,2 à 0,4  $\mu$ .

Dans les galles, la forme et les dimensions des bactéries changent avec l'âge du matériel dont on dispose. Dans les jeunes galles on trouve de petits bâtonnets assez courts, plus ou moins trapus dont les dimensions sont de 1 à 5  $\mu$  de long et 0,5  $\mu$  d'épaisseur. Dans les galles plus âgées, les petites formes de bâtonnets deviennent de plus en plus rares et sont remplacées par de longs bâtonnets beaucoup plus gros, présentant des granulations métachromatiques.

Les bâtonnets isolés en culture pure sont donc de taille réduite et plus ténus que ceux qui existent dans les jeunes galles. Ils ne forment pas de spores et sont immobiles. La coloration nucléaire suivant la technique de Piechaud met en évidence un granule central occupant toute la partie médiane de la bactérie; il est donc l'équivalent d'un noyau. Dans les bâtonnets en voie de division, on trouve deux noyaux qui occupent chacun une position polaire. La bactérie pathogène des *Psychotria* est Gram +, mais non acido-résistante. Elle n'appartient donc certainement pas au genre *Mycobacterium* et, par conséquent, offre des caractères très différents du micro-organisme (*Mycobacterium rubiacearum*) isolé, par von Faber, des galles foliaires des *Psychotria* d'Indonésie. Certaines propriétés de cette bactérie en culture pure pourraient la rapprocher des *Flavobacterium*.

Les espèces de *Psychotria* dépourvues naturellement de cécidies sont insensibles aux inoculations de la bactérie pathogène.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) F. C. VON FABER, *Jahr. Wiss. Bot.*, 31, 1912, p. 285.

(Laboratoire de Biologie végétale tropicale de l'École pratique des Hautes Études.)

BIOLOGIE. — Greffes homoplastiques et bourgeonnement expérimental chez *Tethya lyncurium* Lamarck. Note (\*) de M. JEAN PARIS, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

En 1869, Léon Vaillant (<sup>1</sup>) publiait ses résultats d'expériences de régénération et de greffes des tissus, chez l'Éponge siliceuse *Tethya lyncurium* Lamarck. Les observations, portant sur une cinquantaine d'individus, sont énoncées de façon succincte, surtout en ce qui concerne les greffes.

Nous avons réalisé des greffes homoplastiques sur les mêmes Éponges, *Tethya lyncurium* (= *Tethya aurantium* Pallas), assez communes dans la « mer de Banyuls » par 60 à 70 m de fond. Contrairement à ce que prétend Vaillant, ces Éponges vivent très bien en aquarium. Lorsqu'elles sont placées en eau calme et à l'obscurité, elles se gonflent d'eau, augmentent d'un tiers au moins de leur volume primitif, et l'oscule du pôle apical devient béant.

Le greffon est prélevé sur une *Tethya* récemment pêchée dont on sectionne

un fragment pyramidal comportant choanosome et ectosome. Le porte-greffe est une *Tethya* en bon état de 3 à 4 cm de diamètre; sa pigmentation est variable, passant du jaune paille à l'orangé brillant. De préférence, l'Éponge servant à prélever le greffon est choisie d'une teinte différente de celle du porte-greffe. L'orientation du greffon par rapport à l'hôte est telle que son ectosome et son choanosome se trouvent en contact direct avec ceux du porte-greffe.

On observe ainsi que la greffe homoplastique est facile et que, contrairement à ce qu'indique Vaillant, elle prend rapidement. Sous l'effet de la rétraction opératoire, les *Tethya* étant très contractiles, les deux lèvres de l'incision destinée à recevoir le greffon, s'écartent considérablement, formant une ouverture béante. Au bout du premier jour, le greffon qui, primitivement, balotte librement dans cette cavité réceptrice, finit par se rattacher au porte-greffe sur un côté de l'incision, par des brides ectosomiales.

Lorsque l'hôte reprend son état normal, turgescent, les deux lèvres de la plaie se rapprochent, enchâssent le greffon, ce qui permet l'union des tissus en contact. Cette union, plus ou moins rapide (à peu près vingt jours), est toujours totale, au point qu'aucune cicatrice ne sépare plus les tissus soudés les uns aux autres. Cependant, à l'emplacement de la greffe, l'ectosome se soulève et on assiste à la formation d'un bourgeon arrondi qui peut même se détacher et mener une vie autonome.

Il semble que ce bourgeon corresponde à une excroissance secondaire du greffon qui, au lieu de devenir partie intégrante de l'hôte, profite de ce dernier pour survivre et pour reconstituer une Éponge entière, indépendante. Le rôle du porte-greffe est indiscutable car, tout fragment de petite taille prélevé, abandonné à lui-même, et non-greffé, dépérit. Par ailleurs, cette prolifération correspond bien à une poussée du greffon puisque les gemmules normales (sorites) de l'Éponge-mère n'ont pas la même constitution anatomique. En effet, la continuité qui existe entre les tissus du porte-greffe et ceux du greffon, en cours de formation, ne sont pas les mêmes que ceux que l'on observe entre les sorites et l'Éponge-mère. Nous avons donc observé deux temps bien définis :

1° Le bourgeon expérimental, dans ses premières phases, semble constitué par une excroissance de l'ectosome.

2° Ce bourgeon contient ensuite tous les éléments d'une *Tethya sensu stricto*, avec son choanosome interne et son ectosome externe.

Plusieurs faits nous conduisent à penser que ce bourgeon issu d'une greffe possède son autonomie. A un stade ultime de sa croissance, il peut se détacher du porte-greffe et vivre indépendant. Sur un hôte en complète putréfaction, le bourgeon peut survivre plusieurs mois. Enfin, la greffe et son hôte étant soumis à une mélanisation expérimentale [selon les

indications de Pavans de Ceccatty <sup>(2)</sup>], on constate que le bourgeon n'est pas pigmenté, tandis que le porte-greffe l'est totalement.

Il est donc intéressant de noter que les greffes homoplastiques de *Tethya* conduisent toujours à un bourgeonnement expérimental d'une nature particulière, aboutissant à une véritable reproduction asexuée.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 68, 1869, p. 86.

<sup>(2)</sup> *Arch. Zool. Exp.*, 1957 (sous presse).

(Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer, Faculté des Sciences de Paris.)

BIOLOGIE. — *L'effet de groupe sur le développement des larves de Plusia gamma* (Lepidoptera Noctuidæ) en corrélation avec différents facteurs du milieu.  
Note (\*) de M. RENÉ CAYROL, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'effet de groupe sur le cours du développement des chenilles de *P. gamma* dépend étroitement de la combinaison des facteurs abiotiques.

Les larves de *P. gamma* ont en général cinq ou six âges (types 5 et 6). D. B. Long (1953) a montré que parmi les chenilles groupées la proportion des larves présentant un âge surnuméraire est plus faible et le développement des chenilles (du type 5 notamment) plus rapide que dans les élevages individuels. Les effets cumulatifs de ces deux phénomènes sont parfois tels, qu'à une température voisine de 14°, les chenilles groupées accomplissent leur cycle de développement dans un laps de temps égal à 80 % seulement de celui requis par les chenilles élevées individuellement.

De 1953 à 1957, nous avons élevé, individuellement ou en groupes, des milliers de chenilles de l'espèce *P. gamma* sous différentes conditions. Soit  $d$  la différence entre les vitesses de développement des chenilles soumises respectivement aux deux modes d'élevage.

Du mois d'octobre 1953 au mois de mars 1954, les chenilles de trois générations consécutives sont élevées à 20° sous une photopériode de 12 h, et alimentées de feuilles de Plantain forcé en serre. Nous ne constatons pas d'écart supérieur à 5 % ( $d \leq 5\%$ ) entre les vitesses de développement des larves groupées et des chenilles élevées individuellement. Au mois d'avril, les chenilles de la quatrième génération sont élevées dans les mêmes conditions, mais placées soit à la lumière naturelle, soit sous une photopériode quotidienne de 8 h : dans les deux cas,  $d$  a une valeur voisine de zéro.



Au mois de novembre, nous opérons à 22° à la lumière naturelle. Les chenilles étant alimentées soit avec du Plantain, soit avec du Colza,  $d$  est respectivement de l'ordre de 0 et 3 %. A la même époque, des larves alimentées avec des feuilles de Betterave sont élevées à 21° sous une photopériode de 16 h : nous obtenons pour  $d$  une valeur de 6 %.

Sous ces différentes conditions (du mois d'octobre 1953 au mois de novembre 1954), la proportion des chenilles présentant un âge surnuméraire est très faible et les différentes valeurs de  $d$  s'appliquent, pratiquement, à des chenilles du type 5.

Par la suite, nous opérons parallèlement sous des photopériodes de 8 h et de 16 h. Les chenilles sont alimentées avec du Colza et de la Navette.

Au printemps et à la fin de l'été, les chenilles élevées à une température de 18 à 20° sont presque toutes du type 5, quels que soient la durée de la photopériode et le mode d'élevage, et  $d$  est de l'ordre de 2 à 6 %.

Nous obtenons, en toute saison, des résultats relativement comparables lorsque nous élevons les chenilles sous une photopériode journalière de 16 h à la température de 16°.

Sous une photopériode de 8 h, à 16° au printemps, à 20° en hiver, le développement des larves groupées est le plus souvent nettement plus rapide que celui des larves élevées individuellement ( $d$  peut atteindre en effet 10 %), mais cette différence est imputable, en partie tout au moins, au fait que les chenilles ayant une mue surnuméraire sont en nombre relativement plus important dans les élevages individuels.

Sous une photopériode de 8 h, à 16° en hiver, la vitesse de développement des larves est nettement plus rapide dans les lots où les chenilles sont groupées, et, pour les seules chenilles du type 5, il semble que  $d$  puisse atteindre une valeur de 14 à 16 %.

Notons enfin qu'aux températures élevées ( $\geq 25^\circ$ ) un certain nombre de larves élevées individuellement présentent une mue surnuméraire; la proportion des chenilles de ce type, dans les élevages, est d'ailleurs très variable en fonction notamment de l'alimentation et de la durée de la photopériode. Dans la plupart des cas au contraire, les chenilles groupées sont du type 5 dans une proportion de 95 à 98 % et se développent plus rapidement que les larves du même type élevées individuellement.

D'une manière générale, il semble donc que l'influence de l'effet de groupe sur le développement des chenilles de *P. gamma* est d'autant plus faible que l'action conjuguée des différents facteurs du milieu est plus favorable à la croissance larvaire.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.



BIOLOGIE APPLIQUÉE. — *Sur une technique de préparation de greffons de cornée lyophilisés.* Note (\*) de MM. **FRANÇOIS HENAFF** et **LOUIS-RENÉ REY**, transmise par M. Albert Policard.

La lyophilisation permet, par sublimation de la glace à basse température sous un vide poussé, de dessécher, sans les modifier, un grand nombre de produits altérables, en particulier les substances d'origine biologique. Des tissus compacts comme les tendons, le cartilage, l'os, ont pu ainsi être conservés aisément à l'état sec. Par contre, la conservation de tissus ayant une teneur en eau plus élevée, comme la cornée transparente, s'est heurtée à de grandes difficultés. C'est pourquoi nous avons voulu mettre au point une technique de lyophilisation de la chambre antérieure de l'œil, et des expériences de kératoplastie sur le lapin et le chien, effectuées à partir de nos greffons par MM. P. Payrau et L. Bonel <sup>(1)</sup> ont permis d'apprécier les résultats. La technique que nous avons utilisée comporte :

- une congélation préalable, précédée ou non d'une phase d'imprégnation dans une solution physiologique contenant de la glycérine;
- une dessiccation sous vide à basse température;
- une phase de reconstitution du greffon.

Pour éviter les altérations que peut produire l'apparition des phases liquides hypertoniques au cours de la cristallisation, nous avons effectué des congélations rapides à basse température. Le temps de séjour dans la zone de températures précédant la formation des mélanges eutectiques est ainsi très court, et la taille des cristaux de glace formés est très faible [F. Henaff <sup>(2)</sup> et L. R. Rey <sup>(3)</sup>]. Nous avons également traité certaines préparations par une solution physiologique tamponnée contenant de la glycérine dont l'action protectrice a été mise en évidence par de nombreux auteurs. Des expériences préalables de cultures de tissus [L. R. Rey <sup>(4)</sup>] nous ont indiqué que la concentration optima était de 30 % en poids.

Nous avons employé diverses méthodes de congélation et le tableau suivant groupe les résultats que nous avons obtenus.

Type de congélation.	Bain réfrigérant utilisé.	Température finale (°C).	Durée de la congélation.	Durée de séjour dans le bain réfrigérant.	Résultats après lyophilisation.
Lente...	Glace carbonique en poudre	— 79	10 à 15 mn	30 mn	—
Rapide...	Azote liquide	— 196	8 à 9 s	5 »	+
Rapide...	Mélange glace carbonique-acide	— 79	3 à 5 s	5 »	++
Rapide..	Propane liquide à — 196°C (5s) puis azote liquide	— 196	1,5 mn	5 »	+++

Dans toutes les expériences, le greffon est plongé directement dans le bain réfrigérant, sauf dans le cas de la glace carbonique en poudre où il est contenu dans un tube en verre « pyrex ».

La dessiccation est effectuée dans un appareil expérimental spécial. Les flacons contenant les cornées, protégés par un filtre bactériologique lâche, sont enfoncés dans une masse métallique froide. Il est possible ainsi de dessécher les cornées en une douzaine d'heures tout en maintenant leur température voisine de  $-50^{\circ}\text{C}$  pendant la plus grande partie de la dessiccation.

Un groupe de pompage comprenant une pompe à palettes à deux étages et une pompe à diffusion, assure un vide de  $10^{-3}$  mm de mercure. La surface de condensation est constituée par une plaque métallique refroidie à  $-80^{\circ}\text{C}$  par un mélange de glace carbonique et d'alcool. Après dessiccation, l'appareil est rempli d'azote stérile et les flacons contenant les greffons sont fermés hermétiquement sous vide.

Par suite de la très faible masse du tissu déshydraté, nous avons reconstitué les greffons en versant dans les flacons de la solution physiologique en excès, maintenue à la température ambiante. La reconstitution est totale au bout de 1 h. Le greffon est alors prêt pour l'expérimentation physiologique.

*Résultats expérimentaux.* — Seuls les greffons congelés à grande vitesse ont donné des greffes permanentes et transparentes. Il ne semble pas toutefois, que le tissu soit resté vivant car il ne montre pas de croissance *in vitro*.

La structure histologique et l'infrastructure sont parfaitement conservées par la lyophilisation. Les protéines constitutives, par contre, doivent être légèrement modifiées. En effet, le tissu a perdu une grande partie de son pouvoir antigénique après lyophilisation. Non seulement des homogreffes ont pu être réalisées avec succès, mais aussi des hétérogreffes. Des cornées de lapin sont en place sur des yeux de chiens depuis plusieurs mois sans modification et sont restées parfaitement transparentes. Des essais cliniques sont actuellement en cours sur l'homme et des résultats entièrement satisfaisants ont été obtenus.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Bull. Soc. Ophth. Fr.*, 1957, p. 1-5.

(<sup>2</sup>) *Rev. gén. Froid. Fr.*, 29, n° 4, 1952, p. 347-364.

(<sup>3</sup>) *Ann. Nutrit. Aliment. Fr.*, 11, 1957, p. 103-124.

(<sup>4</sup>) *Proc. Roy. Soc. London*, 1957 (sous presse).

BIOMÉTRIE. — *Sur la classification et les affinités de quelques Isopodes terrestres.*  
*Arguments biométriques.* Note (\*) de M. JEAN MATSAKIS, transmise par  
 M. Albert Vandel.

Dans ce qui suit nous donnons les résultats de la comparaison des données biométriques relatives à des représentants français d'*Halophiloscia*, *Metoponorthus*, *Oniscus*, *Porcellio*, *Armadillidium*, *Armadillo*, *Tylos* et *Helleria*. Les quatre derniers genres représentent des formes volvationnelles et offrent un exemple d'intense convergence adaptative en rapport avec leur faculté commune de pouvoir « s'enrouler en boule » (*fig. 1*). Les affinités entre ces formes volvationnelles d'une part, et entre chacune d'elles et les formes non volvationnelles d'autre part, ont fait l'objet de discussions de la part des isopodologistes et l'unanimité n'est pas établie sur tous les points.

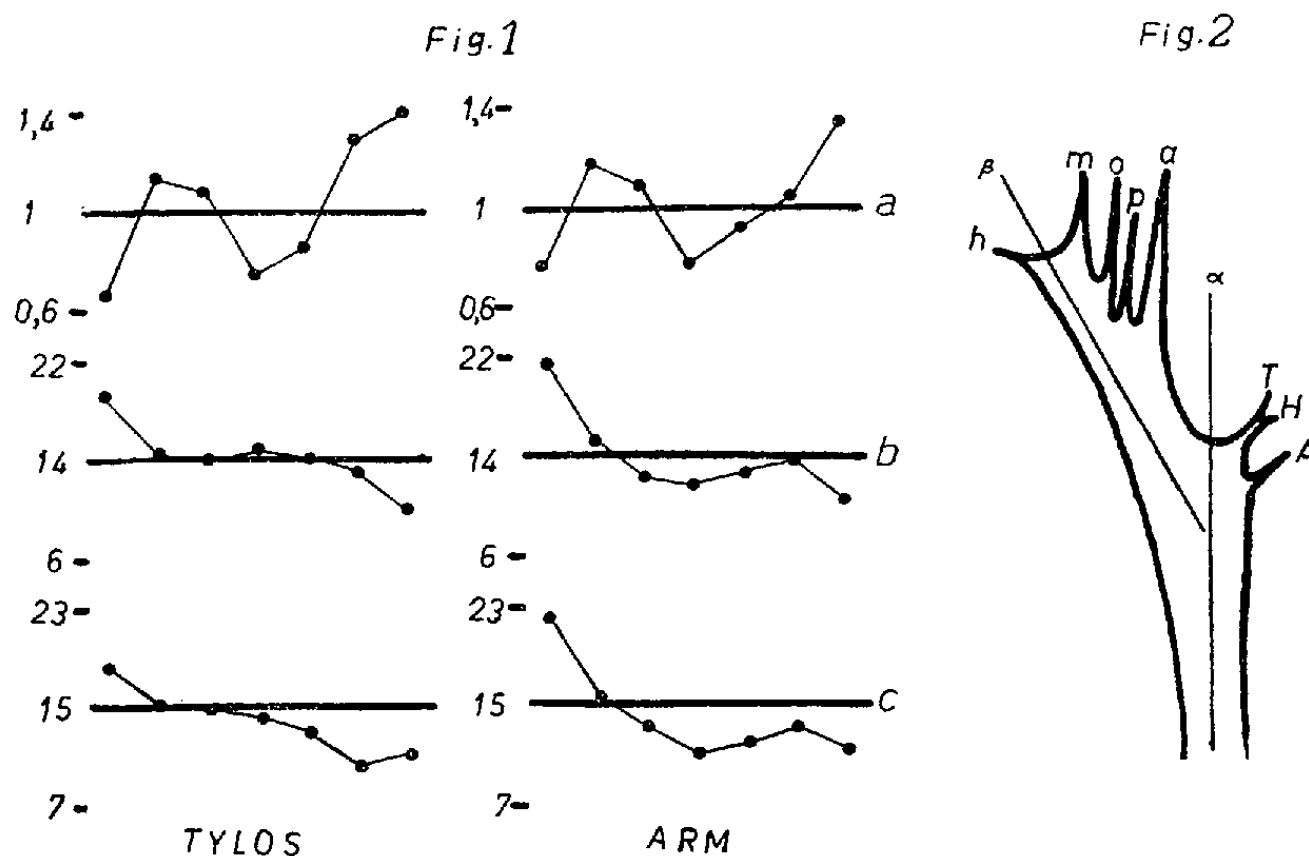


Fig. 1. — Graphique illustrant un aspect de la remarquable convergence entre deux types éloignés : *Tylos* et *Armadillidium*; (a) croissance relative des péréionites I à VII par rapport à la longueur totale du péréion; (b) et (c) dimensions relatives des péréionites par rapport à la longueur totale du péréion en (%). (a) individus de taille comprise entre 8 et 25 mn; (b) individus de 8 à 10 mn; (c) individus de 5 à 6 mn.

Fig. 2. — Représentation symbolique des résultats du tableau I. *Tylos*, *Helleria* et *Armadillo* seraient deux branches distinctes et homologues de la branche *Oniscidae*, *Porcellionidae*, *Armadillidiidae*. Les distances part rapport aux axes s'ordonnent suivant l'ordre des inverses des valeurs des coefficients de saturation.

Nous avons pu déceler sans ambiguïté certaines affinités en suite de comparaisons réciproques basées sur des caractéristiques quantitatives, différentes de celles auxquelles fait appel la systématique descriptive et comparée. Nous avons ainsi établi une table d'intercorrélations telles

qu'elles découlent de la comparaison précise des types envisagés deux à deux, sur la base de 18 dimensions linéaires homologues : longueur et largeur du céphalon et du pléon, des segments I, IV et VII du péréion, longueur du basis et du carpos des péréiopodes I, IV et VII, du flagelle et du cinquième article de la hampe de l'antenne.

A. L'examen direct de la table d'intercorrélations permet de tirer certaines conclusions immédiates qui sont les suivantes :

- 1° *Tylos* ne présente de forte affinité qu'avec *Helleria* et réciproquement;
- 2° *Armadillo* se distingue de tous les autres types;
- 3° *Armadillidium* présente moins d'affinités avec les autres formes volvationnelles qu'avec les formes non volvationnelles, et notamment avec *Porcellio*.

Ces trois points confirment la validité de la classification proposée par Vandel (1943) en ce qui concerne les types envisagés.

B. Une analyse factorielle basée sur la table d'intercorrélations, d'après les signes et les valeurs des saturations obtenues, permet de rendre compte des rapports entre les huit genres examinés et de fonder cette comparaison sur les équations factorielles du tableau I qu'on peut représenter symboliquement par un arbre dichotomique comme il est indiqué dans la figure 2.

TABLEAU I. — Équations factorielles.

$p = 0,935\alpha + 0,339\beta$	$+ 0,022$	( <i>Porcellio laevis</i> )
$o = 0,934\alpha + 0,318\beta$	$+ 0,105$	( <i>Oniscus asellus</i> )
$m = 0,906\alpha + 0,412\beta$	$+ 0,085$	( <i>Metoponorthus sexfasciatus</i> )
$h = 0,777\alpha + 0,447\beta$	$+ 0,080$	( <i>Halophiloscia couchi</i> )
$a = 0,978\alpha + 0,157\beta$	$+ 0,075$	( <i>Armadillidium granulatum</i> )
$A = 0,948\alpha$	$+ 0,227$	( <i>Armadillo officinalis</i> )
$T = 0,975\alpha$	$+ 0,174\gamma + 0,139$	( <i>Tylos latreillei</i> )
$H = 0,957\alpha$	$+ 0,235\gamma + 0,101$	( <i>Helleria brevicornis</i> )

C. Six autres tables d'intercorrélations ont été établies sur la base de comparaisons portant sur un nombre moindre de dimensions linéaires homologues. L'examen direct de ces tables aussi bien que les résultats des analyses factorielles effectuées à partir de ces tables conduisent aux conclusions suivantes :

- 1° les trois points mentionnés en (A) se retrouvent régulièrement;
- 2° les différences entre les divers types sont beaucoup mieux marquées si l'on fonde la comparaison sur les dimensions des segments antérieurs et leurs appendices que sur celles relatives aux dimensions homologues des segments postérieurs (IV et VII); autrement dit, les facteurs de groupe dans le dernier cas présentent une influence plus faible et le facteur général une influence plus pure; corrélativement;
- 3° le nombre minimum de dimensions dont la comparaison permet

d'obtenir des indications encore nettes sur les rapports entre les types envisagés est de quatre; ces dimensions sont : la longueur et la largeur du céphalon, les longueurs du flagelle et de la hampe de l'antenne.

Il est intéressant de rapprocher ces enseignements de l'avis exprimé par Vandel, à savoir : que la différenciation chez les Oniscoïdes présente une « évolution antéropostérieure » débutant par le céphalon et se terminant dans la région du telson.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Précipitation des  $\beta$ -lipoprotéines sériques par l'héparine et les héparinoïdes de synthèse à pH 5*. Note (\*) de M. MEIER BURSTEIN, présentée par M. Léon Binet.

A pH 5 l'héparine et le sulfate de dextrane, à la concentration de 2 ‰, précipitent sans dénaturer la presque totalité des  $\beta$ -lipoprotéines du sérum humain; les  $\alpha$ -lipoprotéines restent en solution. Le précipité obtenu à partir d'un sérum débarrassé au préalable des englobulines ne renferme pratiquement que des  $\beta$ -lipoprotéines.

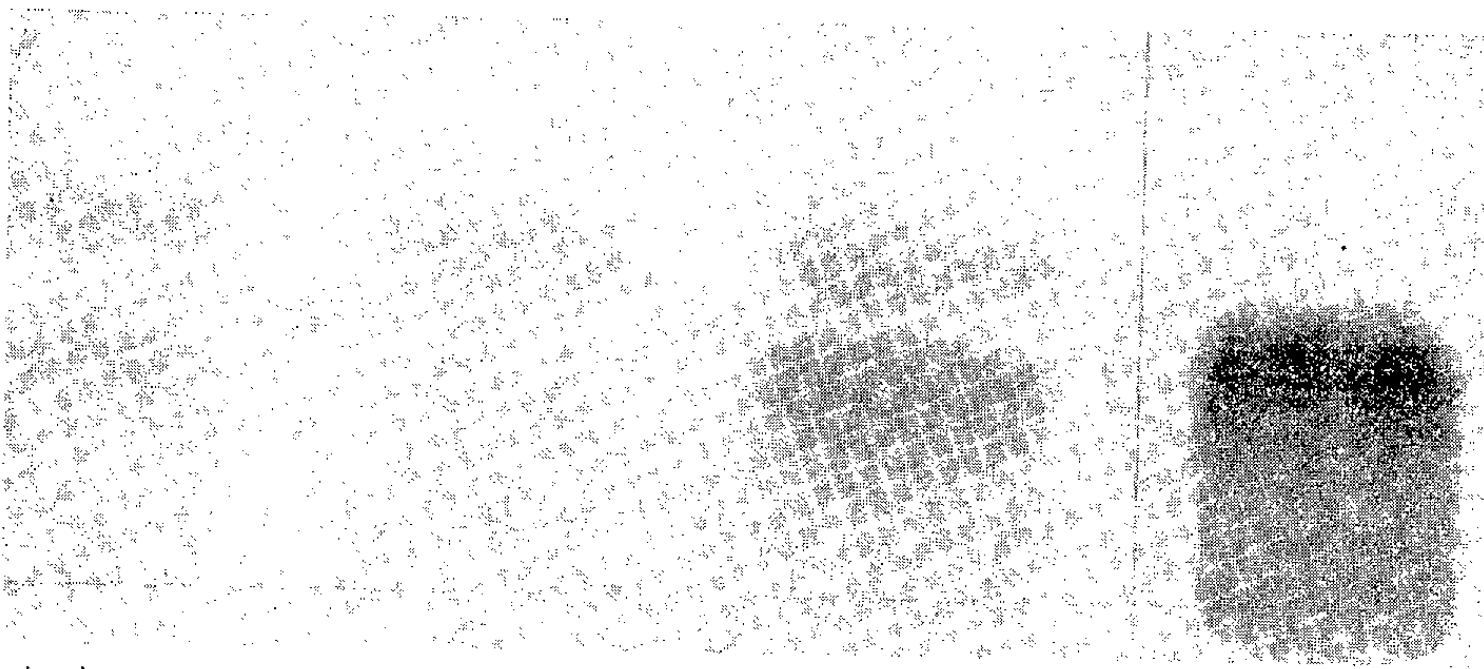
Nous avons montré précédemment <sup>(1)</sup> qu'en présence du chlorure de calcium ou de magnésium, et d'une force ionique appropriée, l'héparine et les héparinoïdes de synthèse (sulfate de dextrane, « tréburon ») précipitent la totalité des  $\beta$ -lipoprotéines du sérum <sup>(2)</sup>. La précipitation est sélective, réversible, et permet d'isoler les  $\beta$ -lipoprotéines à l'état pur, sans les dénaturer, par un procédé purement chimique.

Or, après acidification du sérum, les  $\beta$ -lipoprotéines précipitent même en l'absence de cations. La précipitation s'amorce vers pH 5,70, elle est complète vers pH 5.

Les conditions expérimentales sont les suivantes : le sérum humain acidifié à pH 5 par adjonction goutte à goutte d'une solution d'acide chlorhydrique normal, est additionné d'héparine ou de sulfate de dextrane jusqu'à une concentration de 2 ‰. Un précipité apparaît presque immédiatement; on le sépare en centrifugeant 10 mn à 10 000 t/mn. Le surnageant ne renferme qu'environ le quart des lipides du sérum; le dosage des  $\beta$ -lipoprotéines <sup>(3)</sup> ne décèle que des traces dans le surnageant du sulfate de dextrane, et 10 à 15 % dans celui de l'héparine.

L'électrophorèse sur papier avec coloration des lipides par le soudan noir (*figure*) montre l'absence de la bande des  $\beta$ -lipoprotéines dans le sérum centrifugé après addition de sulfate de dextrane, la présence d'une faible quantité des  $\beta$ -lipoprotéines dans le sérum hépariné, et d'une forte quantité dans le précipité redissous. La tache des  $\alpha$ -lipoprotéines se retrouve sur le surnageant; elle manque dans le précipité. Contrairement aux  $\beta$ -lipoprotéines, les  $\alpha$ -lipoprotéines restent en solution.

Le précipité, lavé à plusieurs reprises avec du tampon véronal acétate à pH 5, est redissous dans 1/10<sup>e</sup> de volume de ClNa à 9 ‰ à pH 8. On obtient une solution jaune presque clair qui renferme environ 40 g des lipides par litre. En dehors des  $\beta$ -lipoprotéines, elle contient quelques globulines. En ajoutant du Cl<sub>2</sub>Ca et du sulfate de dextrane, on précipite sélectivement les  $\beta$ -lipoprotéines; les globulines restant représentent environ 1 g/l de sérum; il s'agit essentiellement d'euglobulines.



Électrophorèse sur papier avec coloration des lipides (Soudan noir). De gauche à droite : sérum délipidé par héparine à 2 ‰ à pH 5 (40 m/m<sup>3</sup>); sérum délipidé par sulfate de dextrane à 2 ‰ à pH 5 (40 m/m<sup>3</sup>); sérum témoin (40 m/m<sup>3</sup>); précipité provenant de 10 ml de sérum hépariné à 2 ‰ (pH 5) redissous dans 1 ml de ClNa à 1 ‰ pH 8 (20 m/m<sup>3</sup>).

On peut réduire cette quantité à environ 200 mg, en utilisant un sérum qu'on rend isotonique, après l'avoir débarrassé d'euglobulines par dialyse contre l'eau distillée, suivie d'acidification à pH 5 et centrifugation.

Lorsqu'on double le taux d'héparine ou de sulfate de dextrane, rien d'autre ne précipite à pH 5. Par contre, l'acidification au-dessous de pH 5 entraîne une précipitation non sélective des protéines.

Un sérum hépariné à 2 ‰ et centrifugé à pH 5 donne un nouveau précipité à pH 4; ce précipité augmente avec le taux d'héparine. Vers pH 3, l'héparine et le sulfate de dextrane, à la concentration de 1,5 à 2 ‰, précipitent l'ensemble de protéines du sérum (<sup>4</sup>). Les  $\beta$ -lipoprotéines se distinguent d'autres protéines par le fait qu'elles précipitent à un pH plus élevé.

L'existence des complexes solubles et insolubles entre l'héparine et les protéines a été décrite par divers auteurs (<sup>5</sup>) à (<sup>11</sup>). A pH 5, au voisinage du pH i, l'héparine forme avec les  $\beta$ -lipoprotéines un complexe insoluble; au-dessus, ce complexe se redissout (<sup>12</sup>); il reprécipite avec certains cations même à pH 8,50.

*En résumé*, en présence d'héparine et de sulfate de dextrane, les  $\beta$ -lipoprotéines du sérum précipitent à un pH plus élevé que la presque totalité

des autres protéines. La différence s'accroît considérablement après adjonction de certains cations.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) M. BURSTEIN, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 527.

(<sup>2</sup>) Nous avons constaté qu'il en est de même en présence du chlorure de manganèse, du chlorure de cobalt, du chlorure de nickel.

(<sup>3</sup>) M. BURSTEIN et J. SAMAILLE, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 185.

(<sup>4</sup>) Si le taux d'héparine ou du sulfate de dextrane ne dépasse pas 2 ‰, le précipité formé à pH 5 et au-dessous, se redissout vers pH 3,50. Cette redissolution est due à l'excès des protéines, susceptibles de former à ce pH un complexe avec l'héparine, par rapport à l'héparine. Lorsqu'on réduit le rapport protéines/héparine par dilution du sérum de moitié avec ClNa à 9 ‰, il n'y a pas de redissolution.

(<sup>5</sup>) A. FISCHER, *Bioch. Z.*, 278, 1935, p. 138.

(<sup>6</sup>) E. CHARGAFF, M. ZIFF et S. S. COHEN, *J. Biol. Chem.*, 136, 1940, p. 257.

(<sup>7</sup>) L. B. JACQUES, *Bioch. J.*, 37, 1943, p. 189.

(<sup>8</sup>) A. HOCH, A. CHANUTIN, *J. Biol. Chem.*, 197, 1952, p. 503.

(<sup>9</sup>) E. A. NIKKILA, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, 5, 1953, suppl. 8.

(<sup>10</sup>) E. GORTER et L. NANNINGA, *The Physical Chemistry of proteins*, Faraday Society, 1953, p. 217.

(<sup>11</sup>) P. BERNFELD, N. M. DONAHUE et M. E. BERKOWITZ, *J. Biol. Chem.*, 226, 1957, p. 51.

(<sup>12</sup>) D'après Bernfeld et coll. (<sup>11</sup>) l'électrophorèse optique montre qu'à pH 8,60 seules les  $\beta$ -lipoprotéines forment avec l'héparine un complexe soluble.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le phosphatide du bacille Calmette-Guérin* (<sup>1</sup>).

Note (\*) de M<sup>me</sup> ERNA VILKAS, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Isolement d'un phosphatidyl-inosito-dimannoside en bon rendement à partir de la souche bovine atténuée B. C. G. cultivée sur milieu de Sauton. La même souche cultivée sur bouillon peptoné et glycérolé contient un phosphatide renfermant du glucose et du mannose.

Dans un travail précédent nous avons décrit un phosphatidyl-inosito-dimannoside F 210°,  $[\alpha]_D + 34^\circ$  isolé d'une souche humaine virulente H-37 Rv streptomycino-résistante (<sup>2</sup>). Ce phosphatide isolé des bactéries selon R. J. Anderson (<sup>3</sup>) était toujours accompagné de l'acide phosphatidique correspondant. En admettant que l'acide phosphatidique provient de la dégradation du phosphatidyl-inosito-dimannoside au cours de l'extraction, nous avons cherché une méthode permettant d'obtenir le phosphatide intact en meilleur rendement.

L'extraction au méthanol des bacilles délipidés préalablement par l'acétone (<sup>4</sup>) fournit une fraction qu'on sépare ensuite en deux parties : éthersoluble et hydrosoluble. Par des ébullitions répétées de l'éthersoluble avec de l'acétone, nous obtenons comme partie insoluble presque exclusivement le phosphatidyl-inosito-dimannoside. Nous avons appliqué ce mode opératoire à l'isolement



des phosphatides de la souche bovine atténuée B. C. G. Le phosphatide ainsi obtenu (rendement environ 2 % du poids sec des bacilles) se présente sous forme d'une poudre presque incolore,  $F\ 215-217^\circ$ ,  $[\alpha]_D + 32^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ); sa composition élémentaire correspond à peu près à la formule  $\text{C}_{110}\text{H}_{204}\text{O}_{46}\text{P}_2\text{Mg}$  que nous avons pu attribuer au phosphatidyl-inosito-dimannoside (<sup>2</sup>). Calculé %, C 56,26; H 8,69; P 2,6; cendres 9,5 ( $\text{P}_2\text{Mg}_2\text{O}_7$ ); trouvé %, C 56,75; H 9,17; P 2,6; cendres 11,14.

La saponification par la potasse alcoolique de ce phosphatide permet de séparer les acides gras et une partie hydrosoluble.

Les acides gras ont pu être fractionnés en liquides et solides en mettant à profit la différence de solubilité de leurs sels de plomb. L'analyse centésimale de l'ester méthylique des acides solides montre qu'il s'agit d'un mélange de palmitate et de stéarate de méthyle :  $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$ , calculé %, C 75,50; H 12,67;  $\text{OCH}_3$  5,5;  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ , calculé %, C 76,45; H 12,83;  $\text{OCH}_3$  5,04; trouvé %, C 76,29; H 12,98;  $\text{OCH}_3$  5,13. La chromatographie des esters méthyliques en phase gazeuse selon B. K. Beerthuis et J. C. Keppler (<sup>3</sup>) confirme ces résultats en donnant deux pics correspondant aux esters palmitique et stéarique.

L'analyse élémentaire de l'ester liquide concorde à peu près avec la formule du tuberculostéarate de méthyle.  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$ , calculé %, C 76,86; H 12,90;  $\text{OCH}_3$  4,80; trouvé %, C 76,57; H 12,70;  $\text{OCH}_3$  4,69. La chromatographie en phase gazeuse présente trois pics, que nous pensons pouvoir identifier aux esters méthyliques des acides palmitoléique, octadécénoïque et tuberculostéarique.

La partie hydrosoluble chromatographiée sur papier Whatman n° 1 dans le mélange méthanol-acide formique-eau (80 : 15 : 5) donne une seule tache contenant du phosphore. Nous avons déphosphorylé cette substance par agitation avec l'« amberlite MB 3 » et avons acétylé le produit obtenu par l'anhydride acétique dans la pyridine. L'acétate a été purifié par chromatographie sur silicate de magnésium : célite (2 : 1); il se présente sous forme d'une poudre incolore  $F\ 137-139^\circ$ ,  $[\alpha]_D + 52^\circ,6$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Son analyse élémentaire concorde avec la formule  $\text{C}_{42}\text{H}_{86}\text{O}_{28}$  d'un dodécaacétate d'un dimannosido-inositol (calculé %, C 50,00; H 5,55; trouvé %, C 50,20; H 5,78) et il semble être identique à l'acétate du manninositose  $F\ 112^\circ$ ,  $[\alpha]_D + 48^\circ,7$  préparé par R. J. Anderson, W. C. Lothrop et M. M. Creighton (<sup>6</sup>) à partir d'un phosphatide de la souche H-37.

Les hydrolyses acides par ébullition du phosphatide intact dans  $\text{SO}_4\text{H}_2$  à 5 %, ou par chauffage avec  $\text{ClH6N}$  en tube scellé à  $110^\circ$  suivies d'une chromatographie sur papier Whatman n° 1 dans le mélange *iso*-propanol-acide acétique-eau (6 : 3 : 1) nous ont permis d'identifier les constituants hydrosolubles du phosphatide étudié : glycérol, phosphore, *méso*-inositol, mannose et une faible tache correspondant au glucose. Les phosphatides de H-37 Rv Sr décrits précédemment, cultivés dans les mêmes conditions que la souche B. C. G. examinée, c'est-à-dire sur milieu de Sauton, ne contenaient que du mannose (<sup>2</sup>).



Par contre, la même souche B. C. G. cultivée sur bouillon peptoné et glycé-  
riné (\*) produit un phosphatide contenant du mannose et du glucose en quan-  
tité équimoléculaire. Nous ne savons pas encore s'il s'agit d'un mélange d'un  
phosphatidyl-inosito-dimannoside avec un phosphatidyl-inosito-diglucoside ou  
bien d'un phosphatide contenant une molécule de glucose et une molécule de  
mannose.

Nous avons analysé les deux échantillons des phosphatides (isolés de B. C. G.  
cultivé sur les deux milieux mentionnés ci-dessus). Les dosages des acides gras,  
du glycérol (7), de l'inositol (8), du phosphore (9) et des sucres réducteurs (10)  
montrent la présence dans les deux échantillons, de deux molécules d'acides  
gras et de sucres pour un glycérol, un inositol et un phosphore.

Nous avons pu isoler l'inositol cristallisé à partir d'un hydrolysât chlorhy-  
drique du phosphatide entier (ClH 6N, pendant 6 h à 120°) neutralisé par  
amberlite IR 4B et IRC 50 (11). Le *meso*-inositol obtenu fond à 220-221° et ne  
donne pas de dépression avec un échantillon authentique.

*En conclusion* : la nouvelle méthode d'extraction décrite ci-dessus, appliquée  
à la souche B. C. G. permet d'obtenir d'emblée une fraction phosphatidique à  
peu près pure et dont la composition est pratiquement identique à celle du phos-  
phatidyl-inosito-dimannoside de la souche H-37 Rv Sr décrit précédemment.  
Quand on cultive le B. C. G. sur milieu peptoné et glycé-  
riné on obtient un phosphatide contenant des quantités équimoléculaires de mannose et de  
glucose.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(1) 45<sup>e</sup> communication sur les constituants des Mycobactéries; 44<sup>e</sup> communication :  
G. MICHEL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2429.

(2) E. VILKAS et E. LEDERER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 111.

(3) *Fortschr. Chem. Organ. Naturstoffe*, 3, 1939, p. 145.

(4) L. NÈGRE, *Prévention et traitement spécifique de la tuberculose par le B. C. G. et  
par l'antigène méthylique*, Masson, 1956.

(5) *Nature*, 179, 1957, p. 731.

(6) *J. Biol. Chem.*, 123, 1938, p. 299.

(7) G. DENIGÈS, *Comptes rendus*, 148, 1909, p. 172, 282, et 422 d'après *Techniques de  
Laboratoire*, Masson, 1, 1954, p. 761.

(8) P. BOHM et G. RICHARZ, *Z. Physiol. Chem.*, 298, 1954, p. 110.

(9) M. MACHEBOEUF et J. DELSAL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 25, 1943, p. 116.

(10) R. JOHANSON, *Anal. Chem.*, 26, 1954, p. 1331; M. SOMOGYI, *J. Biol. Chem.*, 160,  
1945, p. 61; W. L. NELSON, *J. Biol. Chem.*, 153, 1944, p. 375.

(11) J. W. HALLIDAY et L. ANDERSON, *J. Biol. Chem.*, 217, 1955, p. 798.

BIOCHIMIE. — *Dégradation systématique des dinitrophénylpeptides (DNP-peptides). Étude de quelques peptides provenant de l'insuline.* Note (\*) de MM. **MARIAN JUTISZ** et **PEDRO DE LA LLOSA**, présentée par M. Robert Courrier.

Le procédé de dégradation systématique des dinitrophénylpeptides <sup>(1)</sup> a été appliqué aux modèles peptidiques constitués par les peptides provenant de l'insuline. Quelques conclusions concernant les possibilités et les limitations de ce procédé ont pu être tirées de cette étude.

Dans la première Publication de cette série <sup>(1)</sup>, nous avons apporté les résultats préliminaires d'un procédé de dégradation progressive d'une chaîne peptidique à partir de son extrémité aminée libre, transformée en dérivé dinitrophényle (DNP) <sup>(2)</sup>. Ce procédé consiste à réduire, par hydrogénation catalytique, en  $\text{NH}_2$  les groupes  $\text{NO}_2$  d'un DNP-peptide. Une lactamisation ultérieure permet de détacher l'acide aminé N-terminal sous forme d'une dihydroquinoxaline, avec libération du groupe aminé du résidu adjacent.

Dans le présent travail, nous apportons les résultats obtenus avec quelques peptides provenant de l'insuline dont la structure chimique est actuellement bien connue <sup>(3)</sup>. Ce travail nous a permis d'étudier les possibilités et les limitations de ce procédé.

Les réductions et les lactamisations sont effectuées dans les mêmes conditions que précédemment <sup>(1)</sup>, sur des quantités de l'ordre de 0,3 à 1,0  $\mu\text{M}$  d'un DNP-peptide. A la fin de la lactamisation on oxyde par l'air la dihydroquinoxaline apparue dans le milieu réactionnel, en quinoxaline correspondante. Les quinoxalines étant fluorescentes, il est possible de les doser directement dans cette solution par fluorométrie. Pour cela une prise aliquote de la solution-mère est diluée convenablement avec le tampon acide acétique-acétate de sodium 0,04 M, pH 3,7, et mesurée dans un spectrophotomètre Beckman, monté pour la fluorométrie. L'identification des quinoxalines se fait par chromatographie sur papier dans trois systèmes de solvants :

- I. butanol 75 + acide formique 15 + eau 10;
- II. toluène 40 + alcool isoamylique 5 + acide acétique 10 + eau 5;
- III. isooctane 75 + acide butyrique 10 + eau 10 (en volumes).

Les quinoxalines sont repérées sur le chromatogramme par fluorescence en lumière de Wood:

L'insuline de bœuf pure, à 25,7 U. I./mg (Organon, Oss, Pays-Bas), est oxydée par l'acide performique et les chaînes A et B sont séparées suivant les indications de F. Sanger <sup>(4)</sup>. Les DNP des chaînes A et B (DNP-chaînes A et B), sont purifiés par chromatographie préparative sur

papier Whatman 3 dans l'acide chlorhydrique 0,1 N tout d'abord, puis dans le butanol saturé d'eau.

A partir d'une préparation de la chaîne A d'insuline, hydrolysée par la chymotrypsine, deux peptides ont été obtenus à l'état pur <sup>(5)</sup> : Ser-Leu-Tyr et Glu(NH<sub>2</sub>)-Leu-Glu-Asp(NH<sub>2</sub>)-Tyr. Ces deux peptides ont été transformés en leurs dérivés DNP.

A partir d'une préparation de la chaîne B, hydrolysée par la trypsine <sup>(6)</sup>, le peptide suivant a été préparé sous forme de son DNP : Gly-Phé-Phé-Tyr-Thr-Pro-Lys.

Le DNP-chaîne A et les DNP de chacun des trois peptides cités ont été soumis à une dégradation systématique par le procédé indiqué. Après un stade de dégradation le résidu peptidique a été de nouveau transformé en dérivé DNP qui, après la purification par chromatographie, a été soumis à une nouvelle dégradation.

Les résultats de ces différentes opérations ont été rassemblés dans le tableau suivant :

Peptide.	Stade de dégradation.	Acide aminé identifié.	Rendement de dégradation (%).
Insuline A .....	{ 1	Glycocolle	30-35
	{ 2	Isoleucine	22
	{ 3	Valine	20
Ser-Leu-Tyr.....	{ 1	Sérine	56
	{ 2	Leucine	14
Glu (NH <sub>2</sub> )-Leu-Glu-Asp (NH <sub>2</sub> )-Tyr.....	{ 1	Acide glutamique	81
	{ 2	Leucine	48
	{ 3	Acide glutamique	20
	{ 4	Acide Aspartique	16
Gly-Phé-Phé-Tyr-Thr-Pro-Lys.....	{ 1	Glycocolle	61
	{ 2	Phénylalanine	14

L'examen du tableau permet les remarques suivantes :

1. En ce qui concerne la chaîne A, le rendement de dégradation, déjà assez bas au premier stade (30-35 %), baisse considérablement au second et au troisième stade (respectivement 22 et 20 %). Il est donc pratiquement impossible de poursuivre cette dégradation au-delà du troisième stade si l'on dispose au départ de quantités relativement faibles de ce produit (10 à 20 mg dans notre cas). Du fait qu'un résidu de glycocolle se trouve en position N-terminale de la chaîne A, on pouvait s'attendre, à la lumière des résultats acquis précédemment avec les différents glycylopeptides <sup>(1)</sup>, à un rendement meilleur à ce premier stade de dégradation. Il semble donc que, dans les réactions de réduction et de lactamisation des DNP-peptides, la solubilité du produit traité ne soit pas le seul facteur limitatif; son

poids moléculaire, et probablement sa configuration et sa composition, doivent sans doute jouer aussi un rôle important.

2. Le tri- et le pentapeptide ont pu être dégradés entièrement; quant à l'heptapeptide, sa dégradation a dû être stoppée après le deuxième stade. On remarque que, dans les trois cas, le rendement de dégradation, assez élevé aux premiers stades, baisse rapidement au fur et à mesure que l'opération est poursuivie. Cette baisse de rendement n'est pas uniforme dans les trois cas, et l'on peut constater que, si pour le tripeptide et l'heptapeptide il serait pratiquement impossible de continuer la dégradation déjà après le deuxième stade, le pentapeptide a pu être dégradé en entier. Cette différence de réactivité doit tenir probablement à la nature même des résidus d'acides aminés impliqués dans les réactions de dégradation. Il est également possible que certains de ces résidus soient susceptibles d'inhiber partiellement les réactions de dégradation, même s'ils n'y sont pas impliqués directement.

Quoi qu'il en soit, nous avons pu démontrer sur ces quelques exemples que, si le procédé de dégradation proposé n'est pas à son état actuel d'une application générale, il peut, du fait de sa simplicité et de sa sensibilité, être utilisé pour l'étude de la structure chimique des peptides.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) M. JUTISZ, W. RITSCHARD et P. DE LA LLOSA, *Biochim. Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 548.

(<sup>2</sup>) F. SANGER, *Biochem. J.*, 39, 1945, p. 507.

(<sup>3</sup>) A. P. RYLE, F. SANGER, L. F. SMITH et R. KITAI, *Biochem. J.*, 60, 1955, p. 541.

(<sup>4</sup>) *Biochem. J.*, 44, 1949, p. 126.

(<sup>5</sup>) F. SANGER et E. O. P. THOMSON, *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 353 et 366.

(<sup>6</sup>) F. SANGER et H. TUPPY, *Biochem. J.*, 49, 1951, p. 463 et 481.

(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Paris et  
Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie,  
Collège de France.)

MICROBIOLOGIE. — *Sur l'utilisation de divers composés carbonés et azotés par Streptomyces maduræ, Streptomyces pelletieri et Streptomyces somaliensis.*  
Note (\*) de M. FRANÇOIS MARIAT, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude de la nutrition azotée et carbonée de *Streptomyces maduræ* (14 souches), *S. pelletieri* (8 souches) et de *S. somaliensis* (3 souches) montre que *S. maduræ* se distingue par l'utilisation de l'amidon, du mannitol et du xylose et que *S. somaliensis* utilise très bien le maltose; seule cette dernière espèce ne donne pas de croissance en présence d'urée.

Les trois espèces de *Streptomyces* dont la nutrition carbonée et azotée est étudiée ci-dessous, provoquent des mycétomes actinomycosiques carac-

térisés par la présence de « grains » parasites de morphologie différente <sup>(1)</sup>.

L'étude de l'utilisation par ces microorganismes de différents composés carbonés et azotés, s'inscrit dans une étude générale sur la physiologie des actinomycètes aérobies pathogènes <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>.

Nos expériences sont réalisées sur milieu gélosé chimiquement défini. La solution de base, sans carbone ni azote, a la composition suivante :  $\text{PO}_4\text{KH}_2$  : 0,45 g;  $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$ , 12  $\text{H}_2\text{O}$  : 1,19 g;  $\text{SO}_4\text{Mg}$ , 7  $\text{H}_2\text{O}$  : 0,60 g;  $\text{Cl K}$  : 1,00 g; solution oligodynamique : X gouttes; thiamine, acide nicotinique, pyridoxine, pantothénate de Ca :  $1 \cdot 10^{-7}$ ; biotine :  $1 \cdot 10^{-9}$ ; gélose lavée : 15 g; eau distillée : 1000 g (pH 6,8). A ce milieu on ajoute 1 % de glucose purifié pour les expériences sur l'utilisation des substances azotées. Pour l'étude des composés carbonés on ajoute, soit de l'asparagine recristallisée, à la concentration de 0,1 % (*S. pelletieri*, *S. somaliensis*) soit du phosphate biammoniacal (0,23 %) quand l'asparagine peut être utilisée comme aliment carboné (*S. maduræ*), soit enfin de l'hydrolysate de caséine (0,31 %) pour les trois souches exigeant l'azote aminé pour leur croissance (souches 356, 359 et 314). Les diverses substances azotées sont ajoutées avant autoclavage des milieux, de façon à obtenir 0,05 % d'azote. Les composés carbonés sont ajoutés avant tyndalisation à 100° (composés hydrolysables) ou stérilisation à 110° (composés non hydrolysables). Les sels d'acides organiques sont additionnés aux milieux à raison de 0,2 %; les autres composés carbonés à raison de 1 %.

Les différentes souches étudiées appartiennent aux espèces *Streptomyces maduræ*, *S. pelletieri* et *S. somaliensis*. Elles proviennent soit de collections, soit d'un isolement récent. Trois d'entre elles diffèrent très nettement des espèces types. Elles sont, dans le tableau, marquées d'un astérisque.

L'inoculum consiste en un fragment de culture mère aussi petit que possible. Le développement est estimé en considérant le diamètre et l'épaisseur de la colonie après des temps d'incubation (30°) de six semaines (nutrition azotée), sept semaines (nutrition carbonée de *S. pelletieri* et *S. somaliensis*) ou huit semaines (nutrition carbonée de *S. maduræ*).

De l'examen du tableau où sont résumés les résultats, il ressort que :

1° Il existe des différences dans l'utilisation d'un même composé (saccharose par exemple) par les diverses souches d'une même espèce.

2° Quelques composés sont utilisés indistinctement par toutes ou presque toutes les souches des trois espèces : le *d*-glucose est utilisé, par toutes les souches, de *d*-lévulose par toutes les souches sauf 4, pour ce qui concerne le carbone; l'hydrolysate de caséine est utilisé par toutes les souches sauf 4, l'asparagine par toutes les souches sauf 5, pour ce qui concerne l'azote.

3° Certains caractères sont propres aux espèces étudiées. C'est ainsi que l'amidon n'est utilisé que par *S. maduræ*, cette espèce semblant seule-

	I.															II.										III.	
	(*) (*)															(*)											
N° des souches.....	83.	306.	307.	332.	334.	338.	339.	340.	341.	356.	359.	353.	363.	366.	364.	89.	309.	308.	310.	354.	84.	326.	362.	313.	314.	315.	
Acétate Na.....	1	1	2	—	—	—	1	1	2	0	1	1	2	1	2	1	1	2	—	1	1	1	1	0	—	0	
Tartrate Na.....	0	0	—	0	0	—	—	—	0	—	1	0	—	0	—	0	0	—	0	0	0	0	0	0	0	—	
Citrate Na.....	—	—	2	1	—	2	1	—	1	—	1	2	—	0	1	0	0	—	—	0	0	0	0	—	—	—	
l arabinose.....	0	2	2	—	—	2	1	1	—	0	1	—	0	0	—	0	0	—	0	0	0	0	0	—	—	1	
d xylose.....	2	3	3	1	2	2	2	2	3	0	1	3	2	0	2	0	0	—	3	0	0	0	0	—	—	—	
d glucose.....	2	3	3	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
d levulose.....	1	2	3	1	1	2	2	2	2	0	2	2	2	1	2	1	2	3	3	—	0	1	3	0	2	1	
d galactose.....	1	1	—	—	1	2	3	1	—	—	2	—	3	0	2	—	0	—	3	—	0	0	0	—	—	1	
Saccharose.....	—	2	3	1	0	—	2	1	2	0	3	2	2	2	1	1	1	—	1	0	—	0	1	—	1	1	
Maltose.....	—	1	2	1	2	—	1	—	2	—	2	1	1	1	1	0	0	—	3	0	0	0	—	3	3	3	
Lactose.....	0	1	2	—	—	1	2	—	1	0	1	2	2	—	—	0	0	—	3	0	0	0	0	0	1	—	
Amidon.....	1	2	3	1	2	3	3	1	3	0	2	2	3	2	3	0	0	—	3	0	0	0	0	0	—	0	
Mannitol.....	1	2	2	1	1	3	3	1	3	—	1	1	2	2	3	0	0	—	3	0	0	0	0	0	—	—	
Glycérol.....	1	3	2	2	1	3	2	3	3	—	3	2	3	2	2	—	2	0	3	0	—	—	1	0	1	1	
Témoin sans C...	0	0	0	0	0	0	0	0	—	0	1	0	—	0	—	0	0	—	0	0	0	0	0	—	—	—	
Hydrol. cas.....	—	3	3	3	—	2	2	2	3	3	3	2	3	—	—	2	3	3	0	3	3	2	3	3	3	3	
Asparagine.....	—	3	3	2	0	3	3	3	3	1	0	3	2	—	—	2	2	3	3	3	3	2	3	3	—	3	
Urée.....	1	2	3	3	2	2	2	3	3	0	0	3	3	2	2	3	3	2	3	3	3	3	3	—	0	—	
SO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	—	1	1	—	—	—	1	2	—	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
PO <sub>4</sub> H(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	3	3	3	3	3	3	2	3	3	0	0	3	3	2	2	3	3	3	2	2	1	2	3	—	0	1	
NO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> .....	—	1	1	—	—	1	1	2	1	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
NO <sub>3</sub> K.....	1	—	—	3	1	1	1	2	1	0	0	3	2	—	—	—	—	0	0	—	0	0	0	0	0	0	
NO <sub>2</sub> Na.....	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Témoin sans N...	—	—	—	—	0	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	—	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

Utilisation de composés carbonés et azotés par *Streptomyces maduræ* (I), *S. pelletieri* (II), et *S. somaliensis* (III). Les chiffres expriment la croissance (et l'utilisation du composé considéré) de chacune des souches.

0, croissance ou utilisation nulle ; —, très faible croissance ou utilisation ; 1, faible croissance ou utilisation ; 2, croissance ou utilisation moyenne ; 3, bonne croissance ou utilisation.

(\*) Souches morphologiquement très différentes des espèces types.

détenir l'enzyme hydrolysant ce polyoside. De même, *S. maduræ* utilise le xylose alors que les autres espèces ne donnent pas de croissance en présence de ce sucre. Il en est de même du mannitol.

*S. somaliensis* se singularise par le fait que cette espèce ne donne aucune croissance en présence d'urée et que seulement une souche de cette espèce croît faiblement en présence de  $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$  alors que ce composé est généralement très bien utilisé.

D'une façon générale, les souches de *S. maduræ* utilisent une plus grande variété de composés carbonés et azotés que les deux autres espèces.

4° Les souches qui morphologiquement se distinguent des espèces types (n°s 356, 359 et 310) se caractérisent également par des propriétés physiologiques nettement aberrantes.

*En conclusion*, chacune des espèces d'actinomycètes pathogènes étudiées dans cette Note, se caractérise nettement par un certain nombre de propriétés physiologiques qui s'ajoutent aux caractères morphologiques déjà connus (<sup>4</sup>). Parmi les propriétés caractéristiques, il faut noter l'utilisation de l'amidon, du mannitol et du xylose par *S. maduræ*, l'utilisation du maltose par *S. somaliensis* ainsi que la non utilisation de l'urée par cette espèce.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) F. MARIAT, *Semaine des Hôp., Path. et Biol. (Arch. Biol. Méd.)*, 33<sup>e</sup> année, 1957, p. 939.

(<sup>2</sup>) F. MARIAT, *Ann. Inst. Pasteur*, 86, 1954, p. 479.

(<sup>3</sup>) F. MARIAT, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 255.

(<sup>4</sup>) J. E. MACKINNON, et R. C. ARTAGAYBYTIA-ALLENDE, *Trans. Roy. Soc. Trop. Med.*, 50, 1956, p. 31.

(Service de Mycologie et de Physiologie végétale, Institut Pasteur.)

La séance est levée à 15 h 20 m.

L. B.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 3 AOUT 1957.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PSYCHOCHIMIE. — *Analyse de quelques expériences personnelles produites par l'ingestion des Agarics hallucinogènes du Mexique.*  
Note de M. **ROGER HEIM**.

La première expérience d'ingestion que j'ai tentée sur les *teonanacatl* ou champignons hallucinogènes utilisés par les Indiens du Mexique méridional et central <sup>(1)</sup> date du 18 mai 1956. Elle fut réalisée à Paris par l'absorption de cinq carpophores frais de *Stropharia cubensis*, pesant 120 g, obtenus au Laboratoire de Cryptogamie du Muséum de Paris, sur milieu naturel, en conditions non stériles, après ensemencement, sur ce compost, de mycélium provenant d'une culture pure sur malt gélosé stérile, faite à partir d'une sporée de cette espèce recueillie par M. R. Gordon Wasson et M<sup>me</sup> V. P. Wasson au cours de leur voyage de 1953 en pays mazatèque. Les carpophores furent l'un après l'autre mastiqués et absorbés à 1 h du matin. (Leur chair s'est révélée ferme, d'abord assez agréable au goût, non âcre quoique marquée d'une légère saveur de radis, puis, peu à peu, une âpreté astringente s'est manifestée dans l'arrière-gorge, qui a quelque temps persisté.)

Les premières manifestations apparurent environ 1 h 30 après la fin de l'absorption, mais une somnolence naturelle a rendu tout d'abord malaisée la caractérisation des symptômes correspondant à l'apparition, dans l'obscurité, de traînées de vives couleurs, puis du spectacle coloré d'un carrefour où des rues en pente se rejoignaient et que bordaient des bâtiments élevés, serrés l'un contre l'autre, sans aucune silhouette humaine. Durant cette période, plusieurs manifestations d'ordre digestif, assez pénibles, puis une excitation notable, enfin quelques maux de tête se succédèrent.



Entièrement réveillé vers 5 h du matin, je notai que mon écriture, par suite du rythme accéléré imposé à la main, était devenue aciculaire, aux jambages serrés en dents de scie et que, noire en réalité, elle m'apparaissait rouge sur le papier, impression qui se prolongea durant l'heure suivante. Une sensation particulière et superficielle de chaleur sur tout le corps, liée sans doute à un état de vasodilatation, s'accompagnait d'une impression fébrile : ma température accusait 37°,5 au lieu de 36°,4 normalement. Le pouls battait un peu plus vite que d'ordinaire (90).

Le jour s'étant levé et me trouvant dans des conditions pleinement conscientes — il était à peine 5 h —, j'observai successivement autour de moi toute une série de phénomènes nouveaux : tout d'abord, la sensation d'une profondeur accrue des objets environnants, avec intercalation de plans additifs, s'insinuant entre ceux dont j'étais habitué à mesurer l'existence. Ces modifications de la vision étaient accompagnées d'une exagération très nette du rouge. Bientôt, le dédoublement des objets se précisa : je voyais deux fois plus de livres que le réel, serrés selon la hauteur, l'un contre l'autre, sur les rayons de ma bibliothèque; les mots que j'écrivais, d'une écriture toujours étroite et anguleuse, me semblaient doubles, par conséquent confus. Puis une sorte de vertige me saisit et ces lettres écrites se montrèrent avec un relief étonnant. Me levant hors du lit, je pris contact avec une apparente obliquité du plancher qui me conduisit à me cramponner à la cheminée. Les couleurs du tapis du salon se révélèrent d'une pureté, d'une profondeur et d'une fulgurance exceptionnelles, hors de toute similitude avec les teintes que mon œil leur découvrait chaque jour. De temps en temps, des maux de tête se manifestaient. Une excitation gaie s'ajouta à celle dont j'étais l'objet depuis le début de l'expérience; elle se traduisait par des plaisanteries faites à haute voix. Je réalisai alors que j'étais seul, que personne n'avait pu surprendre mes interjections, et j'en éprouvai un vif soulagement. A ce moment, la duplicité des objets et des mots persistait, mais la netteté des contours se perdait en devenant trouble.

Vers 6 h 30 du matin, tout symptôme avait disparu. Cependant, je devais éprouver durant cette journée, à diverses reprises, des maux de tête et une amnésie partielle mais notable qui me faisait chercher en vain des mots usuels. Le jour suivant, aucune séquelle ne persistait apparemment.

Parmi les expériences faites au cours des cérémonies nocturnes chez les Indiens, en juillet 1956, à Huautla de Jiménez, en pays mazatèque, lors de notre expédition avec R. Gordon Wasson, Allan Richardson, James A. Moore et Guy Stresser-Péan, je n'en retiendrai ici qu'une seule. C'est au cours de la séance remarquable à laquelle la curandera Maria Sabina nous convia, le 9 juillet 1956, qu'ayant consommé plusieurs paires de 'ndi<sup>1</sup> ši<sup>3</sup> tho<sup>3</sup> ki<sup>3</sup> šo<sup>1</sup> (*Psilocybe caerulescens* var. *Mazatecorum*), j'éprouvai

dans l'obscurité de la pièce rigoureusement close les effets du teonanacatl : images colorées, sensation de chaleur, vive excitation. Je n'insisterai pas ici sur cette expérience collective qui a pu mettre en évidence une certaine diversité dans les symptômes ressentis par les trois expérimentateurs, Français et Américain. Cependant, je signalerai la sensation exceptionnelle de bien-être que j'ai éprouvée durant toute la journée suivante, où il me fut possible de rédiger et de dessiner dans des conditions de lucidité remarquable.

Une troisième expérience, fort notable, fut réalisée à Paris, le 14 avril 1957, à partir de 32 exemplaires frais, obtenus en culture dans mon laboratoire, de *Psilocybe mexicana*, pesant 18 g, mastiqués à 6 h du matin, l'un après l'autre — ce qui nécessita environ 15 mn (le goût vif de farine est peu agréable et un peu âcre). 25 mn après la fin de l'ingestion, des points lumineux, surtout verts, roses et rouges, apparaissaient quand je fermais les yeux. Une heure après, les symptômes d'excitation déjà ressentis avec le Strophaire se montraient, accompagnés de la même sensation de chaleur superficielle, telle qu'elle est habituellement liée à l'absorption de tous les teonanacatl (je l'ai vérifiée également avec le *Psilocybe Aztecorum*). Mais une impression interne de froid, assez vive, accusée par des tremblements, nécessitait l'intervention d'une bouillotte. La propension explosive à l'hilarité, une gaieté bruyante, traduite par des plaisanteries exprimées à haute voix, se déclenchaient 45 mn après l'ingestion. Près de 2 h après celle-ci, les troubles oculaires s'amplifiaient.

Les yeux fermés, dans la pleine clarté du jour, j'observe alors l'intensification des visions colorées, constamment en mouvement, sans cesse changeantes, les unes sous forme de bandes parallèles, surtout de teintes claires — vert pâle, roses et jaunes —, mimant ce que seraient des arcs-en-ciel rectilignes, les autres de disques pareillement colorés, de taille diverse et de même couleur quand ils apparaissent synchroniquement, mais dont l'intensité du ton diffère. D'un moment à l'autre, ils s'évanouissent pour faire place à un autre phantasme, d'une autre couleur. Deux heures après la fin de l'absorption, une sorte de féérique spectacle en bleu, couleur de morpho, m'apparaît, formé de disques rappelant, par l'intensité plus vive du centre, les ocelles des ailes de papillons.

C'est alors que, mes yeux grands ouverts, la fluidité des images réelles qui m'entourent naît et s'exagère; leurs contours deviennent mouvants comme des vagues dans la confusion des lignes oscillantes. Il n'y a plus d'élément fixe dans le monde qui m'environne, constamment en mouvement, sans cesse modifié; d'autre part, les yeux clos, l'apparition de couleurs nouvelles se poursuit. A ce moment encore, mon écriture est profondément modifiée comme mue par une mécanique accélérée; ses jambages rappellent les lignes d'un diagramme aux oscillations serrées.

Quelques maux de tête se manifestent. L'impression de chavirement, de roulis, d'oscillation continue, vient me remémorer celle que j'avais éprouvée sous l'action du *Stropharia cubensis*. Peu à peu, l'excitation se calme et disparaît, l'impression de froid interne s'achève, la sensation de chaleur superficielle s'évanouit, la vision redevient normale. A peine quelques légers maux de tête réapparaissent. Aucun indice d'amnésie ne se manifeste. Il est 8 h 30. Je me sens dans une heureuse clarté d'esprit qui s'ouvre sur une journée apte à une rare activité cérébrale et physique rejoignant le souvenir du bien-être exceptionnel qui suivit l'absorption du *Psilocybe Mazatecorum* lors de la première séance rituelle nocturne à laquelle j'ai assisté chez la curandera Maria Sabina, à Huautla de Jiménez.

Tels sont les résultats essentiels de mes premiers essais avec les teonanacatl. Ils rejoignent partiellement ceux que R. Gordon Wasson et M<sup>me</sup> Valentina Pavlovna Wasson ont décrits à la suite de leurs propres expériences, faites avec les Mazatèques, en 1955. Cependant, l'ampleur et la nature de leurs sensations ne sont pas exactement les mêmes. Wasson écrit : « Mon âme entière était arrachée de mon corps et transportée dans un point de l'espace.... Tout d'abord nous voyions des figures géométriques, angulaires, non circulaires, très riches en couleurs, comme peuvent l'être des textiles ou des tapis..., des armures destinées à d'élégantes parades, des écussons familiaux, des sculptures pareilles à celles qui ornent les stalles du chœur et les sièges des cathédrales.... La patine du temps n'était pas visible. Tout paraissait fraîchement sorti de l'atelier divin. Le poli en était intact.... (Ces beautés)... semblaient naître l'une de l'autre, chaque nouvelle vision surgissant du centre de la précédente.... Puis ces figures ont acquis des structures architecturales, avec colonnades, architraves, patios, dont la splendeur suscitait le ravissement..., dont les pierres aux couleurs brillantes étaient d'or et d'onyx..., composées avec harmonie et ingéniosité selon une magnificence hors de la vision humaine.... Le bouquet, sur la table, prit les dimensions et la forme d'un char triomphal traîné par des créatures mythologiques » <sup>(2)</sup>.

Les hallucinations de R. G. Wasson sous l'action du teonanacatl rappellent surtout celles qu'ont ressenties et retracées Weir Mitchell, et d'autres expérimentateurs, sous l'influence du peyotl. Mes propres sensations, telles que les teonanacatl me les ont livrées, s'apparentent indiscutablement mieux à celles qu'a décrites Aldous Huxley sous l'effet de la mescaline <sup>(3)</sup> : « Les livres, comme les fleurs, luisaient de couleurs plus vives, d'une signification plus profonde... d'une lumière vivante ». Il ne distingue, non plus que moi-même, que Wasson d'ailleurs, ni visages ni formes d'hommes ou d'animaux, mais, pareillement à moi-même, contrairement à Wasson, ni paysages ou constructions somptueuses, ni espaces immenses. Son percept s'attarde, aux dépens du concept, à une

pénétration nouvelle et directe de la nature physique des choses. C'est ce nouveau contact *avec l'extérieur* qui retient surtout son esprit. Il mentionne des points de fixation, comme les plis de son pantalon; « l'événement, c'est ce qui est nouveau pour moi ». Le grand changement se place, pour lui, dans le domaine des faits objectifs : « Ce qui arrive à mon univers subjectif est sans importance ». A ces impressions se raccordent les miennes en grande partie. Mais je me retrouve avec André Michaux, qui expérimenta lui aussi la mescaline <sup>(4)</sup>, quand celui-ci insiste sur l'état de mouvement continu des hallucinations, dont le jeu harcelant, chez lui, conduit plus loin, vers une sensation qui permettrait de parler d'expérience visionnaire négative ou infernale d'où la plénitude est abolie. Les symptômes ressentis se rapprochent encore étroitement de ceux que A. Hofmann <sup>(5)</sup>, et d'autres qui l'ont suivi, ont connus sous l'influence de la diéthylamide de l'acide D-lysergique (LSD 25), cet acide constituant le noyau spécifique des alcaloïdes de l'ergot de seigle : « En fermant les yeux, je vis défiler un chapelet ininterrompu d'images fantastiques, d'un relief et d'une richesse de coloration extraordinaires... ». Les troubles somatiques et neuro-végétatifs s'appliquent à l'incoordination motrice, la dilatation pupillaire, la tachycardie, mais ce sont surtout les troubles de la perception, de la pensée et de l'affectivité qui sont frappants. « L'appréciation de la durée est perturbée » (comme avec la mescaline). « Il y a diminution de l'attention et de la capacité de concentration.... L'affectivité peut être modifiée dans un sens ou dans l'autre : euphorie, exubérance, accès d'hilarité, ou au contraire dépression, angoisse.... On éprouve une curieuse sensation de dépersonnalisation ou de dédoublement. On a l'impression de planer au-dessus de son propre corps. » On voit la parenté étroite entre les symptômes produits par la mescaline, par l'acide lysergique et par les corps actifs que renferment les teonanacatl.

En tout cas, les quatre remarques qui résument les observations d'Aldous Huxley sous l'effet du peyotl me paraissent mériter d'être mises en lumière dans le cas des teonanacatl, telles qu'elles se sont révélées à moi-même dans leur action :

- 1° L'aptitude à « se souvenir et penser droit » est peu diminuée;
- 2° « Les impressions visuelles sont considérablement intensifiées »;
- 3° « La volonté subit une modification profonde, en mal »;
- 4° « Des choses meilleures peuvent être éprouvées, là-bas ou ici, à l'intérieur ou à l'extérieur, simultanément ou successivement ».

A. Huxley conclut : « La mescaline ouvre le chemin de Marie, mais ferme la porte sur celui de Marthe.... Elle donne accès à la contemplation, mais à une contemplation incompatible avec l'action, même avec la volonté d'action, avec l'idée même d'action ». En somme, elle permet d'atteindre les sommets, mais non pas dans la plénitude.

Cependant, j'ajouterai que l'absence de volonté n'implique pas (chez certains sujets ?) la perte de la notion utile, traditionnelle ou conventionnelle qui s'attache à notre conduite. J'eus beaucoup de difficulté, en m'arrachant à la concentration perceptive, à prendre quelques notes, mais je demeurais dans la parfaite lucidité de ma situation et j'éprouvais quelque regret de ne pouvoir résister mieux à l'inhibition de ma volonté. D'autres tendances physiologiques se heurtaient au frein d'une position pleinement raisonnable. Les plaisanteries, explosion extérieure d'une action provoquée, restaient canalisées par un jugement lucide. Finalement, durant ces expériences successives, ce que j'appellerai mon concept de responsabilité morale demeurait dans la lumière de ma conscience. Le dédoublement de la personnalité était indiscutable, mais la tendance centrifuge qui se manifestait, puissamment, liée à l'action de la drogue, ne s'est jamais libérée d'un certain contrôle du conscient. Naturellement, il reste possible que cette situation, fonction sans doute d'une dose raisonnable de substance active, dépende aussi de mon propre psychisme, ainsi que l'a reconnu pour lui-même Aldous Huxley : « Je n'avais pas compté avec les particularités de mon ensemble génétique mental, les faits de mon tempérament, de mon éducation et de mes habitudes ».

Ce jugement trouve un appui dans mes propres déductions ; les manifestations provoquées par les *teonanacatl* me paraissent en effet sous la dépendance de quatre facteurs différents : bien entendu de la quantité de substance absorbée, de la nature précise de l'espèce hallucinogène utilisée, mais aussi de l'individualité psychique de l'expérimentateur et enfin de l'état dans lequel il se trouve au moment de l'expérience. Un fait remarquable est bien que les *teonanacatl* des Mexicains, Agarics des genres *Psilocybe* et *Stropharia* (probablement aussi *Conocybe*), provoquent des manifestations très proches de celles de la mescaline, extraite du cactus peyotl. Nous y reviendrons ailleurs, mais on peut insister notamment sur les réactions d'hilarité qui se retrouvent dans les deux cas. Je les ai notées plus haut quant à mes propres expériences, et je rappellerai la citation de Francisco Hernández (6) : « ...d'autres champignons, appelés *teyhuinti*, une fois mangés, ne causent pas la mort mais une sorte de folie, qui dure parfois, et dont le symptôme est un rire inextinguible ». D'ailleurs, cette excitation gaie fait place parfois à un pessimisme désespéré, pouvant aller jusqu'au suicide (« ils pleuraient et se lavaient leurs faces avec leurs larmes ») (Bernardino de Sahagún). Or, Aldous Huxley a noté, lui aussi, l'apparition du rire convulsif sous l'influence du peyotl : « Je me mettais à rire au point que les larmes me ruisselaient sur les joues ». Du reste, d'autres Agarics, dont l'action ne s'applique pas à des hallucinations colorées, provoquent de telles manifestations hilares, ne serait-ce que l'*Amanita muscaria* (folie muscarinienne), qui renferme la muscarine, alcaloïde dont

Eugster nous a livré récemment la formule de constitution, et qui, consommée fraîche et en petites quantités, peut produire une agréable sensation qui confine au bien-être contemplatif (j'en ai fait l'expérience en 1923, à Briançon).

J'ajouterai que je suis moins assuré qu'Aldous Huxley de l'inocuité de l'action des substances en cause — aussi bien de la mescaline que des corps renfermés dans les Agarics hallucinatoires (le *Stropharia cubensis* semble d'ailleurs offrir une certaine toxicité) <sup>(7)</sup>. Je reste persuadé que les curanderos mexicains altèrent progressivement leur santé par la répétition de leurs séances cultuelles et de l'ingestion des champignons sacrés qui les accompagne. Quoique incertaine, c'est là encore une donnée qui méritait d'être introduite dans le débat.

Dans cette Note préliminaire, je n'ai eu d'autre intention à mon tour que de contribuer à ouvrir la voie, après d'autres, vers l'étude de phénomènes, dont la schizophrénie est un état extrême, et qui peut permettre de pénétrer les raisons d'ordre chimique auxquelles sont liées les manifestations traduisant cet état. De ces dernières, André Michaux a tenté dangereusement de se rapprocher expérimentalement et Aldous Huxley les a comparées à celles que livrerait « l'influence permanente de la mescaline ». Il est permis d'affirmer aujourd'hui, après R. G. Wasson, et après les expériences relatées ci-dessus, que ces conclusions peuvent être étendues aux constituants chimiques des champignons hallucinatoires du Mexique, responsables de semblables symptômes.

<sup>(1)</sup> R. HEIM, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 965 et 1389; 244, 1957, p. 695; *Revue de Mycologie*, 42, fasc. 1, mai 1957, p. 58; V. P. et R. G. WASSON, *Mushrooms, Russia and History*, 2 vol., New-York, 1957; R. HEIM et R. CAILLEUX, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3109.

<sup>(2)</sup> *Loc. cit.*, 1957, p. 293-295.

<sup>(3)</sup> ALDOUS HUXLEY, *Les portes de la perception (The doors of perception)*, Monaco, 1954; *Le Ciel et l'enfer (Heaven and hell)*, Monaco, 1956, trad. J. Castier.

<sup>(4)</sup> ANDRÉ MICHAUX, *Misérable miracle*, Monaco, 1956.

<sup>(5)</sup> A. STOLL et A. HOFMANN, *Helv. Chim. Acta*, 26, 1943, p. 944. Voir aussi *Triangle*, 2, n° 3, 1955, p. 117.

<sup>(6)</sup> *De historia plantarum Novæ Hispaniæ*, 2, 1790, p. 357, Rome.

<sup>(7)</sup> R. HEIM, *loc. cit.*, 242, 1956, p. 965.

#### MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — Sur deux Notes relatives à l'ontogénie d'inflorescences. Note (\*) de M. LUCIEN PLANTEFOL.

La comparaison de l'ontogénie de la fleur terminale et des deux inflorescences étudiées dans les Notes de M. Hadj-Moustapha d'une part et de A. Lance et P. Rondet d'autre part montre que des rôles différents peuvent être joués par l'anneau initial et le méristème d'attente dans la constitution de la plante au moment de la floraison. Un schéma commun résume les résultats.



Deux Notes de morphologie végétale relatives l'une et l'autre à l'ontogénie d'inflorescences sont présentées dans ce numéro des *Comptes rendus*. Elles légitiment un commentaire, car elles sont en apparence contradictoires. De plus elles se rattachent étroitement aux recherches que je poursuis et sont capables de nous apporter des clartés importantes sur des questions posées.

On sait qu'une tige feuillée est terminée par ce qu'une science ancienne, où le microscope ne jouait pas grand rôle, a appelé improprement le *point végétatif* et il semble aujourd'hui établi que la science classique faisait une erreur en maintenant à propos des Angiospermes la notion d'initiales apicales. Les initiales sont disposées en un anneau méristématique <sup>(1)</sup> que montrent les colorations appropriées (en particulier les tests histo-chimiques comme celui de Brachet) et dont l'expérimentation vérifie la réalité. Le fonctionnement de l'*anneau initial* donne durant la vie végétative d'un rameau la série des feuilles et les règles suivant lesquelles il fonctionne, impliquent la disposition de ces feuilles en hélices foliaires.

Mais le rameau, après cette période végétative, peut devenir floral. Dans un Ouvrage intitulé *L'ontogénie de la fleur* <sup>(2)</sup>, j'ai étudié ce qui se passe au point végétatif au moment de cette transformation. L'anneau initial maintient, dans la fleur terminale, les règles de son fonctionnement, sauf celles qui se rapportent à sa reconstitution. Après avoir formé les dernières feuilles, il fournit encore les sépales, feuilles modifiées et généralement simplifiées qui vont entourer la jeune fleur, et les restes de cet anneau initial donnent, suivant un mode différent, naissance aux pétales. Les parties de la fleur terminale qui sont entourées par les sépales et pétales, c'est-à-dire les étamines et les carpelles, prennent naissance du tissu jusqu'alors à peu près inactif qui terminait la tige, et qu'entourait l'anneau initial. C'est ce tissu que mon collaborateur, M. Buvat, a, d'un terme heureux, appelé le *méristème d'attente*, qui construit les étamines et les carpelles d'une fleur terminale comme une Rose à grosse fleur unique ou une Pivoine (I, *Rosa*).

Mais quel est le devenir de cet anneau initial dans le cas où le rameau se termine non par une fleur unique, mais par une inflorescence simple, épi ou grappe ? Sur un tel sujet les données classiques sont assez pauvres et discutées d'ailleurs, par exemple dans les exposés du grand morphologiste belge Grégoire et de ses continuateurs <sup>(3)</sup>. L'idée fondamentale de Grégoire, c'était l'indépendance de l'axe végétatif, producteur de feuilles, et de l'axe floral. Dans le cas de la fleur terminale unique, il imaginait le point végétatif cessant sa croissance et la fleur formée latéralement au rameau par développement d'un bourgeon axillaire. Dans le cas d'une inflorescence simple, épi ou grappe, les fleurs sont visiblement latérales. Pour Grégoire, elles prendraient naissance à partir d'un méristème continu,

étendu sur la tige inflorescentielle prolongeant l'axe végétatif, méristème auquel Grégoire donnait le nom de *manchon*.

Un premier examen rapide d'inflorescences très diverses montre que chaque exemple rencontré peut différer du précédent par quelque caractère important. L'ontogénie d'inflorescences typiques, parfois très analogues apparemment, doit donc être étudiée dans un détail aussi complet que possible et c'est seulement après la réunion d'un nombre suffisant de tels travaux que pourra être tracée une Ontogénie des Inflorescences.

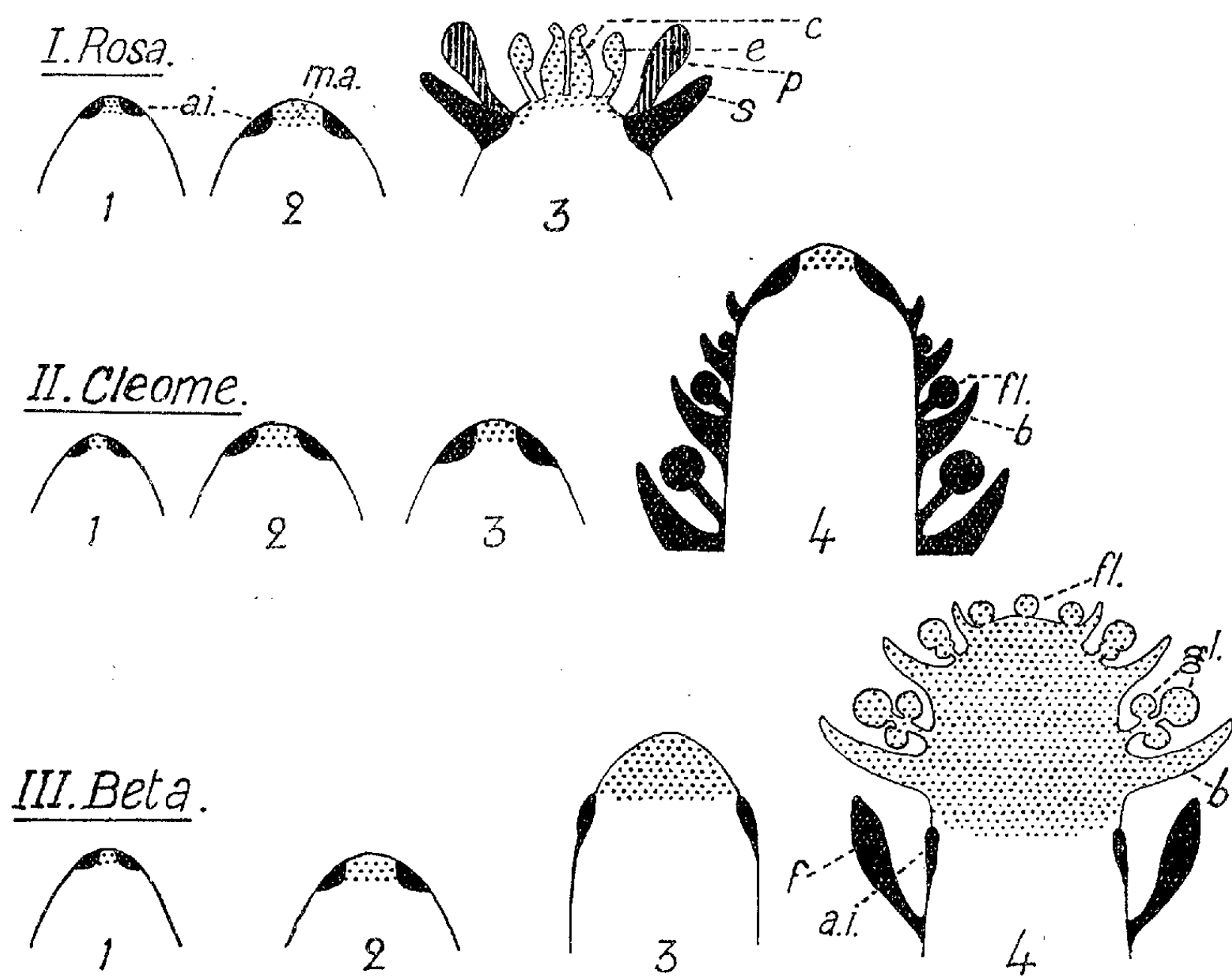


Schéma ontogénique montrant l'utilisation de l'anneau initial et du méristème d'attente dans la réalisation de la fleur terminale unique (I, *Rosa*) et de deux types d'inflorescences (II, *Cleome*, d'après M. Hadj-Moustapha; *Beta*, d'après A. Lance et P. Rondet).

Coupes longitudinales schématisques traduisant l'évolution ontogénique de l'anneau initial *a.i.*, figuré en noir, et du méristème d'attente *m.a.* figuré en pointillé, à divers stades du développement. Les schémas I, 2, II, 3 et III, 3 sont relatifs au stade précédant la formation de la fleur ou de l'inflorescence. Le schéma I, 3 montre la participation des deux méristèmes à la formation de la fleur. Les schémas II, 4 et III, 4, opposent le rôle de l'anneau initial chez le *Cleome* et celui du méristème d'attente chez la *Beta* dans la formation de l'inflorescence.

*a.i.*, anneau initial; *m.a.*, méristème d'attente; *s.*, sépales; *p.*, pétales; *e.*, étamines; *c.*, carpelles; *b.*, bractée; *fl.*, fleur; *f.*, feuille; *gl.*, glomérule de fleurs.

Les deux Notes que je présente contribuent à la préparation d'un tel travail et soulignent par leurs différences la complexité du problème.



Mon élève, M. Hadj-Moustapha, a étudié une Capparidacée annuelle dont la longue inflorescence régulière est utilisée à la décoration des jardins, le *Cleome spinosa* Jacq. Il a montré précédemment (\*) que la tige comporte deux hélices foliaires et se prolonge dans l'inflorescence par un axe rigoureusement vertical où, avec la floraison, le nombre des hélices, maintenant bractéales et non plus exactement foliaires, passe à 5. Il étudie aujourd'hui l'ontogénie de cette inflorescence et conclut qu'elle est *construite par le même anneau initial* qui avait d'abord fonctionné végétativement. Il retrouve durant cette période le *fonctionnement plastochronique* qui caractérise un anneau initial. Au-delà de celui-ci, vers l'apex, le méristème d'attente, présent dès la phase végétative, demeure sans modification notable; il ne participe aucunement à la construction de l'inflorescence qui ne présente pas de fleur terminale (II, *Cleome*).

Au contraire, la Note résumant les travaux de A. Lance et P. Rondet établit, à propos d'une variété de Betterave à sucre, des résultats tout différents. La phyllotaxie de la plante en rosette et de l'inflorescence n'y a pas été étudiée, mais l'ontogénie de l'inflorescence est suivie, grâce à l'étude de l'apex de la plante, depuis le stade de l'embryon jusqu'à l'épuisement de la grappe florale. Durant la *phase végétative* le fonctionnement plastochronique d'un *anneau initial* est complètement vérifié — mais sur la fin de cette phase le méristème d'attente, formé d'une tunica et d'un corpus, s'accroît considérablement. Au début de la floraison, l'anneau initial, épuisé, a donné ses dernières feuilles et c'est par le *fonctionnement nouveau du méristème d'attente* que prennent naissance les bractées et à leur aisselle le court rameau latéral qui modèle un glomérule de fleurs. La réalisation d'une fleur terminale, exactement à l'apex, confirme l'origine de l'axe florifère. Il n'y a pas toutefois formation d'un manchon méristématique continu correspondant aux vues de Grégoire et c'est dans la région apicale comme dans le cas d'un anneau initial, que la construction nouvelle se réalise progressivement.

L'étude ontogénique est particulièrement délicate au moment où l'*anneau initial* cesse de fonctionner et où le méristème d'attente entre en activité. Les auteurs n'auraient pas pu être vraiment affirmatifs si leur matériel avait eu le comportement biologique habituel des Betteraves cultivées, normalement bisannuel. Un artifice de culture a permis une croissance ininterrompue et la floraison l'année du semis. Aussi pouvait-on prétendre établir le remplacement de l'anneau initial épuisé par un nouveau tissu fonctionnel, ce que le repos hivernal eut rendu presque impossible à prouver. Je ferai remarquer toutefois qu'il y a là une opposition très importante entre le *Cleome* et la *Beta* étudiés. L'un, annuel, construit normalement sans arrêt tige végétative et inflorescence; l'autre, normalement bisannuel,

présente même sur une plante rendue annuelle des phénomènes réglés en accord avec un long repos.

Si la diversité de comportement exposée confirme les idées qui ont été précédemment rencontrées sur la diversité ontogéniques des inflorescences, peut-être y a-t-il pourtant dans ce caractère biologique d'un axe florifère ici annuel ou là bisannuel, une circonstance très importante, que l'étude ontogénique comparée des inflorescences ne saurait négliger.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Rev. gén. Bot.*, 54, 1948, p. 49.

(<sup>2</sup>) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11<sup>e</sup> série, 9, 1948, p. 32 et Masson, Paris.

(<sup>3</sup>) V. GRÉGOIRE, *La Cellule*, 47, 1938, p. 287.

(<sup>4</sup>) M. HADJ-MOUSTAPHA, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1059.

#### SYSTÉMATIQUE. — *Réhabilitation du Narcissus cantabricus* DC.

Note (\*) de M. ABILIO FERNANDES.

Les caractères de la morphologie externe, les données écologiques et caryologiques ainsi que les résultats de quelques hybridations entre *Narcissus Bulbocodium* L. et *N. cantabricus* DC. ont montré que cette dernière espèce doit être considérée comme distincte. Elle a été différenciée à partir de *N. Bulbocodium* par altérations structurales des chromosomes, probablement accompagnées ou suivies de mutations de gènes.

*Narcissus cantabricus* a été établi par De Candolle (<sup>1</sup>) sur la description et la figure du *Pseudo-narciss. juncifol. III albo-flor.* de Clusius (<sup>2</sup>). La plante ne croissant pas aux Monts Cantabriques, Dunal (<sup>3</sup>) l'a nommée *N. Clusii*. En étudiant la flore de l'Algérie, Durieu (<sup>4</sup>) a décrit une espèce, caractérisée particulièrement par le fait qu'elle possède en général une seule feuille filiforme et une fleur odoriférante à couleur blanche; il lui a donné le nom de *Corbularia monophylla*. Baker (<sup>5</sup>), n'admettant pas le genre *Corbularia* comme séparé de *Narcissus*, réduit l'espèce de Durieu au rang de variété, et lui donne le nom de *N. Bulbocodium* L. var. *monophyllus* (Dur.) Bak. Ce même auteur (*loc. cit.*) range *N. Clusii* dans la synonymie de la var. *monophyllus*; quant à *N. cantabricus* DC. (= *Corbularia cantabrica* Haw.), il le considère comme une forme à fleur blanche connue seulement d'anciennes figures. D'accord avec T. Moore, Maire (<sup>6</sup>) considère *N. monophyllus* comme une espèce autonome, dans laquelle il distingue la var. *foliosus*. Plus tard, Jahandiez et Maire (<sup>7</sup>) réduisent *N. monophyllus* au rang de sous-espèce de *N. Bulbocodium*, et continuent à reconnaître la var. *foliosus*. Bowles (<sup>8</sup>) expose en détail l'histoire du *N. cantabricus*, taxon qui, à son avis, devra inclure *N. Clusii* et *N. monophyllus*. L'auteur, cependant, n'émet pas d'opinion en ce qui concerne le problème

suivant : *N. cantabricus* doit-il être considéré comme une espèce distincte ou bien comme une sous-espèce ou variété de *N. Bulbocodium* ? Dans le but de répondre à cette question, nous avons tout d'abord étudié comparativement *N. Bulbocodium* et *N. cantabricus* (*N. monophyllus* inclus) au point de vue de la morphologie externe et nous avons constaté que les différences entre les deux taxa sont celles mentionnées dans le tableau I.

TABLEAU I.

<i>N. Bulbocodium</i> L.	<i>N. cantabricus</i> DC.
Écailles externes du bulbe blanchâtres jusqu'au brun foncé	Écailles externes du bulbe toujours brun foncé (presque noires)
Fleur $\pm$ longuement pédicellée	Fleur subsessile
Fleurs peu odoriférantes	Fleurs assez odoriférantes
Périgone jaune	Périgone blanc
Couronne généralement non élargie vers l'ouverture	Couronne élargie vers l'ouverture

Ensuite, nous avons déterminé le nombre et étudié la morphologie des chromosomes somatiques des deux taxa et nous sommes parvenu à établir les formules chromosomiques suivantes (fig. 1 a et c) :

*N. Bulbocodium* L :

$$2n = 14 = 2lm(A) + 2Lp_1(B) + 2Lp_2(C) + 2Lp_3(D) + 2PP(E) + 2PP(F) + 2Pp'(G);$$

*N. cantabricus* DC :

$$2n = 14 = 2lm(A) + 2Lp_1(B) + 2lp'(C) + 2Lp_2(D) + 2PP(E) + 2PP(F) + 2PP(G).$$

La comparaison de ces formules chromosomiques nous a montré qu'elles sont distinctes, puisque nous trouvons chez *N. cantabricus* les paires chromosomiques  $lp'(C)$  et  $PP(G)$  auxquelles correspondent des paires  $Lp_2$  et  $Pp'$  dans la garniture de l'autre espèce. D'autre part, nous avons constaté

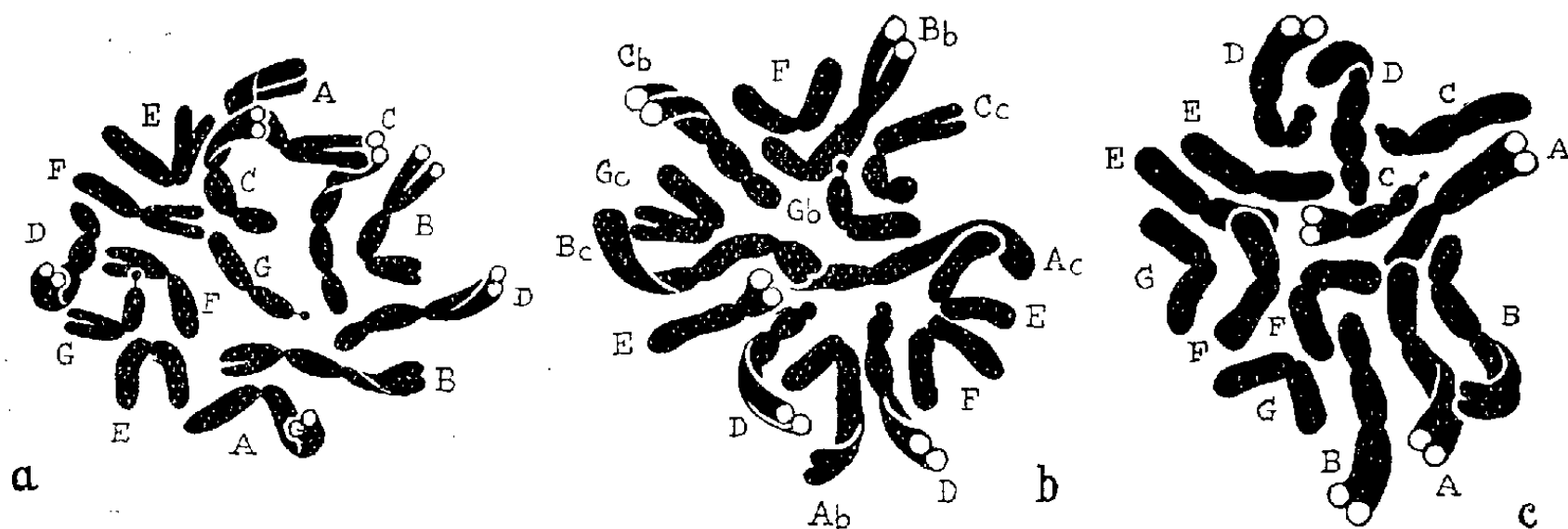


Fig. 1. — Plaques équatoriales dans des cellules de méristèmes radiculaires. a, *Narcissus Bulbocodium*. b, Hybrides de *N. Bulbocodium* et *N. cantabricus*. c, *N. cantabricus*. Sur les figures a et c les paires chromosomiques sont indiquées par les lettres A-G. Sur la figure b, les indices b et c des lettres signalent, respectivement, les chromosomes issus de *N. Bulbocodium* et de *N. cantabricus*, tandis que les autres chromosomes, indiqués par des lettres dépourvues d'indices, sont semblables dans les deux parents.  $\times$  ca. 2 620.

que les bras longs des paires  $lm(A)$  et  $Lp_1(B)$  sont plus longs chez *N. cantabricus* que chez *N. Bulbocodium*. Ces différences ont été aussi constatées sur les métaphases somatiques des hybrides engendrés au moyen du croisement des deux espèces (fig. 1 b).

Chez *N. cantabricus* var. *foliosus*, nous avons dénombré 28 chromosomes, ce qui revient à dire qu'il s'agit d'une forme tétraploïde.

Des croisements ont été faits entre *N. Bulbocodium* et *N. cantabricus*, les caractères distinctifs des deux parents étant les suivants :

<i>N. Bulbocodium</i> L.	×	<i>N. cantabricus</i> DC.
Fleur jaune		Fleur blanche
Plus d'une feuille par bulbe		Une seule feuille par bulbe
Feuilles dressées		Feuille étalée

Les 112 plantes  $F_1$  examinées ont montré des fleurs blanches, plus d'une feuille par bulbe et des feuilles recourbées en U ou en V renversés. On constate donc que la couleur blanche et l'existence de plus d'une feuille par bulbe sont des caractères dominants et que l'aspect des feuilles est intermédiaire. Nous avons vérifié de plus que le pourcentage de pollen avorté des hybrides s'avoisinait le plus souvent de 100 %. D'accord avec cette observation, nous avons constaté que les hybrides étaient complètement stériles.

Étant données les différences concernant la morphologie externe (voir tableau I), les différences écologiques (*N. cantabricus* croît dans les fissures des rochers à l'ombre d'arbustes, tandis que *N. Bulbocodium* aime plutôt les endroits ensoleillés), les différences caryologiques (voir les formules chromosomiques) et le fait que leurs hybrides sont stériles, nous avons été amené à conclure que *N. Bulbocodium* et *N. cantabricus* doivent être considérés comme des espèces distinctes.

Chez *N. cantabricus* DC., qui, d'après ce que nous venons de dire, doit être réhabilité comme espèce autonome, nous distinguons les taxa infrasécifiques suivants : ssp. *cantabricus*, avec les variétés *cantabricus* (le type correspondant à la plante de Clusius), *foliosus* (Maire) A. Fernandes, *kesticus* (Maire et Wilczek) A. Fernandes et *petunioides* A. Fernandes var. nov. (*affinis* var. *kestico a qua corona rotata corolam Petuniæ simulante præcipue differt*); et ssp. *monophyllus* (Dur.) A. Fernandes.

Les caractères caryologiques et ceux de la distribution géographique montrent que la ssp. *monophyllus* est le taxon le plus primitif et qu'il est issu d'une forme diploïde de *N. Bulbocodium* par altérations structurelles des chromosomes (translocation réciproque entre les bras  $p_2$  et  $p'$  des chromosomes  $Lp_2$  et  $Pp'$  et translocations entre le bras L de  $Lp_2$  et les bras 1 et L de deux autres chromosomes  $lm$  et  $Lp_1$  (<sup>9</sup>)] qui sont devenus homozygotes par les hasards des croisements probablement accompagnés

ou suivis de mutations de gènes, parmi lesquelles on devra compter celle qui a produit l'interruption de la chaîne des réactions amenant à la synthèse du pigment qui donne la couleur jaune au péricône. Bien que nous ne sachions pas encore ce qui a été dû aux mutations de gènes et aux altérations structurelles, l'irrégularité de la méiose des hybrides  $F_1$  et, par conséquent, leur infertilité, doivent être attribuées aux remaniements des chromosomes. Ceux-ci ont donc engendré une barrière de stérilité qui a certainement contribué fortement à l'établissement de *N. cantabricus* comme espèce distincte. Chez cette espèce, l'évolution a eu lieu tout au moins en partie par polyploïdie, comme le montre l'existence de la var. *foliosus* qui est tétraploïde.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) Redouté, *Liliacées*, 8, 1816, p. 486.

(<sup>2</sup>) *Rariorum Plantarum Historia*, 1601, p. 166.

(<sup>3</sup>) *Mém. Acad. Sci. Montpellier*, 6, 1847.

(<sup>4</sup>) DUCHARTRE, *Rev. Bot.*, 2, 1846-1847, p. 425.

(<sup>5</sup>) *Gardn. Chron.*, 1869; in BURBIDGE, *Narcissus*, 1875, p. 67; *Handbook Amaryll.*, 1888, p. 3.

(<sup>6</sup>) *Bull. Soc. Hist. Nat. Afr. Nord*, 20, 1929, p. 38.

(<sup>7</sup>) *Cat. Pl. Maroc*, 1, 1931, p. 138.

(<sup>8</sup>) *Handbook of Narcissus*, 1934, p. 210-214.

(<sup>9</sup>) On attend l'étude de la méiose des hybrides pour établir avec plus de précision les altérations chromosomiques structurelles qui ont eu lieu.

M. EDMOND SERGENT fait hommage d'un fascicule intitulé : *Une question de terminologie : comment traduire « Stress » ?*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. ROGER HEIM : *Encyclopédie mycologique. XXX. Le dépérissement des œillels*, par MIREILLE MOREAU, dont il a écrit la Préface.

M. POL SWINGS, Correspondant pour la Section d'Astronomie, fait hommage d'un volume intitulé : *Les Molécules dans les Astres*. Communications présentées au septième Colloque international d'astrophysique tenu à Liège, les 12, 13 et 14 juillet 1956.

M. VICTOR F. WEISSKOPF, Correspondant pour la Section de Physique, adresse en hommage à l'Académie, l'ensemble de ses travaux et notamment l'Ouvrage suivant : *Theoretical Nuclear Physics*, écrit en collaboration avec M. JOHN M. BLATT.

M. HENRI BESAIRIE, Correspondant pour la Section de Géologie, fait hommage d'un fascicule multicopié : *La géologie de Madagascar en 1957*.

## CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance ;

1° *Éphémérides nautiques pour l'an 1958*, publiées par le Bureau des Longitudes ;

2° 6° *Colloque Ampère*. Rennes-Saint-Malo, 24-26 avril 1957 ;

3° Organisation européenne pour la recherche nucléaire. *Deuxième rapport annuel* ;

4° Exploration du Parc national de l'Upemba. Mission G.-F. De Witte. Fasc. 42. *Genres Afrixalus et Hyperolius* (Amphibia Salientia), par RAYMOND F. LAURENT. Fasc. 46. *Coccinellidæ*, par LEOPOLD MADER. *Lucanidæ. Hybosorinæ. Dynastinæ*, par SEBŐ ENDRÖDI. *Gasteruptionidæ*, par JEAN J. PASTEELS. Fasc. 47. *Meloidæ* (Coleoptera-Heteromera), par ZOLTAN KASZAB ;

5° Exploration du Parc national Albert. Deuxième série. Fasc. 2. *Pselaphidæ*, par RENÉ JEANNEL. Fasc. 3. *Biotopes de haute altitude. Ruwenzori, I*, par JEAN DE HEINZELIN DE BRAUCOURT et HENRI MOLLARET. Fasc. 5. *Eccrinida d'un Gargilius sp.*, par JEHANNE-FRANÇOISE MANIER et JEAN THÉODORIDÈS. *Nyctotherus (Parasite de Myriapodes)*. *Thrychomycetes monoaxes et rameux. Grégarines*, par ODETTE TUZET, JEHANNE-FRANÇOISE MANIER et PIERRE JOLIVET. *Nyctotherus (Parasite de Ténébrionides)*, par ODETTE TUZET et JEAN THÉODORIDÈS. *Coccinellidæ*, par LEOPOLD MADER. *Juvenile de Gordiorhynchus chez un Acridien*, par YVES J. GOLVAN et RENÉ ORMIÈRES. Fasc. 88. *Hymenoptera-Bethylidæ*, par PIERRE L. G. BENOIT. Fasc. 89. *Pompilidæ*, (Hymenoptera Sphecoidea), II° partie, par HERMANN HAUPT.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur certaines fonctions arithmétiques.*

Note (\*) de M. **HUBERT DELANGE**, présentée par M. Paul Montel.

Résultats relatifs à la distribution des valeurs prises par des fonctions arithmétiques simples définies à partir de certains ensembles de nombres premiers.

E étant un ensemble de nombres premiers, nous lui associons les fonctions arithmétiques  $\omega_E$  et  $\Omega_E$  définies de la façon suivante :

$\omega_E(n)$  est le nombre des diviseurs premiers de l'entier positif  $n$  qui appartiennent à E et  $\Omega_E(n)$  est le nombre total des facteurs appartenant à E dans la décomposition de  $n$  en facteurs premiers.

En utilisant des théorèmes taubériens relatifs aux séries de Dirichlet, nous avons étudié précédemment (\*) la distribution des valeurs des fonctions ainsi associées aux ensembles de nombres premiers possédant une certaine propriété (P), que nous exprimons en disant qu'ils sont *réguliers et de densité positive*.

Nous considérons maintenant les ensembles de nombres premiers de la forme

$$E = E_1 \cup E_2 - E_3,$$

où : 1°  $E_1$  est l'ensemble, supposé non vide, de tous les nombres premiers appartenant à une progression arithmétique donnée, ou bien à la réunion de deux ou plusieurs progressions arithmétiques données, de même raison;

2°  $E_2 \cap E_1 = \emptyset$  et  $E_3 \subset E_1$ ;

3° Pour  $j = 2$  et pour  $j = 3$ , ou bien  $E_j$  est vide ou fini, ou bien la série  $\sum_{p \in E_j} 1/p^\sigma$  est convergente pour un  $\sigma$  inférieur à 1.

Nous désignons par  $(\Phi)$  la famille formée de tous les ensembles de cette forme.

Tous les ensembles de la famille  $(\Phi)$  possèdent la propriété (P) et ce sont en fait les seuls ensembles de nombres premiers dont nous sachions effectivement montrer qu'ils possèdent cette propriété.

Nous désignons par  $(\mathcal{F})$  la famille formée de toutes les fonctions  $\omega_E$  et  $\Omega_E$  correspondant aux ensembles de la famille  $(\Phi)$ .

On va voir que l'on peut obtenir pour ces fonctions des résultats sensiblement plus précis que ceux établis précédemment pour les fonctions correspondant aux ensembles ayant la propriété (P), et aussi des résultats que l'on n'avait pas pour ces dernières.

Comme l'ensemble de tous les nombres premiers appartient à  $(\Phi)$ , les fonctions  $\omega_E$  et  $\Omega_E$  correspondantes, que nous désignons simplement par  $\omega$  et  $\Omega$ , appartiennent à  $(\mathcal{F})$ .

1. Pour étudier la distribution des valeurs d'une fonction  $f$  de la famille  $(\mathcal{F})$  lorsque  $n$  parcourt un ensemble  $A$  d'entiers positifs, notre méthode consiste maintenant à évaluer d'abord la somme

$$P_x(z) = \sum_{\substack{n \leq x \\ n \in A}} z^{f(n)},$$

où  $z$  est une variable complexe (somme qui est un polynome en  $z$ ).

$A$  est soit l'ensemble de tous les entiers positifs, soit l'ensemble des entiers positifs « quadratifrei », soit, lorsque  $f$  est l'une des fonctions  $\omega$  et  $\Omega$ , l'ensemble des entiers positifs appartenant à une progression arithmétique donnée, ou même l'ensemble des entiers positifs « quadratifrei » et appartenant à une progression arithmétique donnée.

Dans tous les cas, on obtient, pour  $x$  tendant vers  $+\infty$ , une formule de la forme

$$(1) \quad P_x(z) = xF(z)(\log x)^{z-1} + O[x(\log x)^{z\alpha z - z-1}],$$

où  $\alpha$  est la densité par rapport à l'ensemble de tous les nombres premiers de l'ensemble  $E$  à partir duquel est définie la fonction  $f$  (2).

Lorsque  $f$  est une fonction  $\omega_E$ , ou bien  $A$  est un ensemble de nombres « quadratfrei »,  $F$  est une fonction entière et la formule est valable quel que soit  $z$ , et uniformément pour  $|z| \leq R$  pour tout  $R$  positif.

Lorsque  $f$  est une fonction  $\Omega_E$  et  $A$  l'ensemble de tous les entiers positifs,  $F$  est une fonction méromorphe ayant pour pôles les nombres de  $E$ , et lorsque  $f$  est la fonction  $\Omega$  et  $A$  l'ensemble des entiers positifs  $n$  satisfaisant à  $n \equiv l \pmod{k}$ ,  $F$  est une fonction méromorphe ayant pour pôles les nombres premiers qui ne divisent pas  $k/(k, l)$ . Dans les deux cas, si  $p_0$  est le plus petit pôle de  $F$ , la formule (1) est valable pour  $|z| < p_0$ , et uniformément pour  $|z| \leq R$  pour tout  $R < p_0$ .

2 (3).  $q$  étant un entier  $> 1$  et  $r$  un entier quelconque, le nombre des entiers positifs  $n$  au plus égaux à  $x$ , appartenant à  $A$  et tels que l'on ait  $f(n) \equiv r \pmod{q}$ , est égal à

$$\frac{1}{q} \sum_{j=0}^{q-1} \gamma^{-jr} P_x(\gamma^j), \quad \text{où } \gamma = e^{\frac{2\pi i}{q}}.$$

En évaluant à l'aide de la formule (1) les termes de la somme correspondant à  $j > 0$  et directement le terme correspondant à  $j = 0$ , qui est simplement le nombre des nombres de  $A$  au plus égaux à  $x$ , on obtient, si  $q > 2$ , une expression de la forme

$$\frac{d}{q} x + \frac{2\rho}{q} x (\log x)^{-2\alpha \sin^2 \frac{\pi}{q}} \left\{ \cos \left[ \theta - \frac{2\pi r}{q} + \alpha (\log \log x) \sin \frac{2\pi}{q} \right] + o[1] \right\},$$

où  $d$  est la densité de l'ensemble  $A$  et  $\rho e^{i\theta} = F(\gamma)$ .

Si  $q = 2$ , on trouve

$$\frac{d}{2} x + \frac{(-1)^r}{2} F(-1) x (\log x)^{-2\alpha} + O[x (\log x)^{-2\alpha-1}].$$

D'ailleurs  $F(-1) = 0$  si  $\alpha = 1/2$  ou  $1$ .

3 (4). Le nombre  $N_m(x)$  des  $n$  au plus égaux à  $x$ , appartenant à  $A$  et tels que  $f(n) = m$ , est égal à

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \frac{P_x(z)}{z^{m+1}} dz,$$

où  $\Gamma$  est une circonférence arbitraire centrée à l'origine.

On voit ainsi que, pour  $m$  fixé  $\geq 0$ , on a quand  $x$  tend vers  $+\infty$ ,

$$N_m(x) = \frac{x}{(\log x)^\alpha} \sum_{j=0}^m \frac{\alpha^{m-j} c_j}{(m-j)!} (\log \log x)^{m-j} + O \left[ \frac{x (\log \log x)^m}{(\log x)^{\alpha+1}} \right],$$

où  $\sum_{j=0}^{+\infty} c_j z^j$  est le développement de  $F(z)$  au voisinage de l'origine.

On a d'ailleurs  $c_0 = 0$  si  $\alpha = 1$ .



$m$  n'étant plus fixé, on peut dire aussi que l'on a

$$N_m(x) = \begin{cases} \left\{ F\left(\frac{m}{\alpha \log \log x}\right) + O\left[\frac{m}{(\log \log x)^2}\right] \right\} \alpha^m \frac{x (\log \log x)^m}{m! (\log x)^2} & \text{si } \alpha < 1, \\ \left\{ F_1\left(\frac{m-1}{\log \log x}\right) + O\left[\frac{m}{(\log \log x)^2}\right] \right\} \frac{x (\log \log x)^{m-1}}{(m-1)! \log x} & \text{si } \alpha = 1, \end{cases}$$

avec  $F_1(z) = F(z)/z$ , uniformément pour  $1 \leq m \leq \lambda \log \log x$ , pour tout  $\lambda > 0$  dans le cas où  $F$  est une fonction entière, pour tout  $\lambda < \alpha p_0$  dans celui où  $F$  est une fonction méromorphe.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(1) *Ann. Scient. Éc. Norm. Sup.*, (3), 73, 1955, p. 15-74, chap. 5, et *Colloque sur la théorie des nombres*, Bruxelles, 19, 20 et 21 décembre 1955, p. 147-161.

(2) Nous entendons par là la limite pour  $x$  infini de la proportion de nombres appartenant à  $E$  parmi les nombres premiers au plus égaux à  $x$ .

(3) Cette question a été étudiée récemment par A. W. Addison dans le cas particulier où  $f$  est  $\omega$  ou  $\Omega$  et  $A$  est l'ensemble de tous les entiers positifs ou l'ensemble des entiers positifs « quadratifrei » (*Proc. Amer. Math. Soc.*, 8, 1957, p. 151-154).

(4) Le cas particulier de ce qui suit correspondant à  $f = \omega$  ou  $\Omega$  et  $A$  égal à l'ensemble de tous les entiers positifs ou à l'ensemble des entiers positifs « quadratifrei », a déjà été traité, par la même méthode, par A. Selberg (Note on a paper by L. G. SATHE, *J. Ind. Math. Soc.*, 18, 1954, p. 83-87).

ALGÈBRE. — *Sur certains ensembles à loi de composition aléatoire.*

Note (\*) de M. **GEORGES GOUREVITCH**, transmise par M. Georges Darmon.

Soit  $E_n$  un ensemble de  $n$  éléments  $a_1, a_2, \dots, a_n$  pour lequel on définit une loi aléatoire de composition de la façon suivante :

A chaque couple  $a_i a_j$  d'éléments de  $E_n$  correspond chacun des éléments  $a_k$  de  $E_n$  avec une probabilité  $p_{ij}^k$

$$(1) \quad \sum_k p_{ij}^k = 1 \quad (i, j = 1, 2, 3, \dots, n), \\ 0 \leq p_{ij}^k \leq 1.$$

A un groupement de  $s$  éléments  $a_{i_1}, a_{i_2}, \dots, a_{i_s}$  pris dans cet ordre, correspond chacun des éléments  $a_k$  avec une probabilité

$$p_{i_1 i_2}^{k_1}, p_{i_1 i_2}^{k_2}, \dots, p_{i_1 i_2}^{k_s}$$

notation tensorielle : la répétition d'un indice indique la sommation par rapport à cet indice ( $k_1, k_2, \dots, k_{s-2} = 1, 2, 3, \dots, n$ ).

On vérifie que

$$(2) \quad \sum_k p_{i_1 i_2}^{k_1} p_{i_1 i_2}^{k_2} \dots p_{i_1 i_2}^{k_s} = 1.$$

$E_n$  n'est pas un groupoïde, mais il est sous-ensemble d'un ensemble  $\mathcal{E}$  d'éléments  $\alpha$  dont chacun est défini par une suite  $(\Pi_{\alpha}^1, \Pi_{\alpha}^2, \dots, \Pi_{\alpha}^n)$  où Les  $\Pi$  sont des nombres vérifiant les inégalités

$$(3) \quad \begin{aligned} 0 &\leq \Pi_{\alpha}^k \leq 1, \\ \sum_k \Pi_{\alpha}^k &= 1. \end{aligned}$$

L'ensemble  $\mathcal{E}$  devient un groupoïde quand on y définit une loi de composition interne telle que

$$(4) \quad \alpha \cdot \beta = \mathcal{C},$$

où  $\mathcal{C}$  est défini par la suite  $(\Pi_{\alpha}^s \Pi_{\beta}^t p_{st}^1, \Pi_{\alpha}^s \Pi_{\beta}^t p_{st}^2, \dots)$  ( $s, t = 1, 2, \dots, n$ ),  $\alpha, \beta, \mathcal{C} \in \mathcal{E}$ .

On vérifie que

$$(5) \quad \sum_k \Pi_{\alpha}^s \Pi_{\beta}^t p_{st}^k = 1.$$

il est à noter que l'élément  $a_i$  de  $E_n$  est défini par la suite  $(0, 0, \dots, \overbrace{1}^{\text{ième rang}}, \dots, 0, 0)$ .

L'associativité dans  $\mathcal{E}$  (donc dans  $E_n$ ) est assurée moyennant les conditions fondamentales :

$$(6) \quad p_{i_1 i_2}^k p_{i_2 i_3}^l = p_{i_1 i_3}^k p_{i_2 i_3}^l \quad (k = 1, 2, \dots, n).$$

Ces conditions ne sont pas indépendantes. Il serait intéressant de chercher le nombre de conditions minimum.

A l'élément  $a_i$  de  $E_n$  faisons correspondre la matrice  $P_{a_i}$  d'éléments  $p_{ij}^k$  ( $j^{\text{ième}}$  ligne,  $k^{\text{ième}}$  colonne) ainsi qu'une matrice  $P_{a_i}^*$  d'éléments  $p_{ji}^k$ .

Les conditions (6) s'écrivent alors

$$(7) \quad P_{a_i} P_{a_j}^* = P_{a_j}^* P_{a_i}.$$

Ainsi la condition d'associativité dans un ensemble  $E_n$  se réduit à une condition de commutativité entre les matrices de deux systèmes conjugués.

En généralisant, à un élément  $\alpha$  de  $\mathcal{E}$  on peut de même faire correspondre la matrice

$$\Pi_{\alpha}^i P_{a_i} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

(toujours avec la notation tensorielle).

La matrice de l'élément  $\alpha \cdot \beta$  sera alors  $\Pi_{\alpha \cdot \beta}^i P_{a_i}$  d'éléments :

$$\Pi_{\alpha}^k \Pi_{\beta}^l p_{kl}^i \quad (s^{\text{ième}} \text{ ligne, } t^{\text{ième}} \text{ colonne}) \quad (k, l, i = 1, 2, 3, \dots, n).$$

Il est facile de voir que si les conditions (6) sont vérifiées on a

$$(8) \quad \Pi_{\alpha \cdot \beta}^i P_{a_i} = (\Pi_{\beta}^l P_{a_l}) (\Pi_{\alpha}^k P_{a_k}).$$

En particulier, à l'élément  $a_i a_j$  de  $E_n$  correspond la matrice  $P_{a_j} P_{a_i}$ .

Une correspondance analogue existe évidemment pour les matrices  $P_{a_i}^*$ .

En général c'est un isomorphisme. Mais, dans des conditions assez strictes d'ailleurs, on peut avoir un homomorphisme. Une telle circonstance se produit si le système

$$(9) \quad x^i p_{is}^t = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad \text{pour } s, t = 1, 2, \dots, n$$

a des solutions différentes de zéro. Ces solutions, en outre doivent être comprises entre 0 et 1.

Même quand il y a homomorphisme, pour le groupoïde  $\mathcal{E}$  l'isomorphisme peut être réalisé pour des sous-groupoïdes particuliers.

Passons en revue les diverses propriétés classiques des groupoïdes et essayons de trouver les conditions qui les expriment pour  $\mathcal{E}$ . Nous supposons que les égalités (6) sont vérifiées.  $\mathcal{E}$  est alors un demi-groupe.

Pour que  $\mathcal{E}$  et par suite  $E_n$  soit commutatif il faut et il suffit que

$$(10) \quad P_{a_i} = P_{a_i}^* \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

S'il n'y a pas associativité, cette condition n'est pas suffisante. La condition de commutativité des matrices  $P_{a_i}$  est nécessaire pour que  $E_n$  soit commutatif. Elle n'est pas suffisante s'il existe un homomorphisme.

Pour que la règle de simplification s'applique dans  $\mathcal{E}$  il faut et il suffit que quel que soit  $\alpha$  dans  $\mathcal{E}$  et  $A_s$  dans  $E_n$

$$(11) \quad \Pi_{\alpha}^s |P_{a_s}| \neq 0 \quad (s = 1, 2, \dots, n),$$

$|P_{a_s}|$  étant le déterminant de la matrice  $P_{a_s}$ .

Dans le même ordre d'idées, pour qu'un élément  $\alpha$  de  $\mathcal{E}$  soit unité à gauche dans  $\mathcal{E}$  il faut et il suffit que

$$(12) \quad \Pi_{\alpha}^s P_{a_s} = 1 \quad (s = 1, 2, \dots, n).$$

La nécessité de cette condition disparaît pour certains sous-ensembles de  $\mathcal{E}$ .

L'étude complète d'un groupoïde  $\mathcal{E}$  pour  $n = 2$  a été effectuée. Si c'est un demi-groupe, il est alors abélien. Il n'existe pas d'élément d'unité dans le cas général. Il existe un élément et un seul pour lequel la règle de simplification ne s'applique pas.

Pour  $n$  quelconque, si la loi de composition aléatoire se réduit à une loi de composition interne d'un groupoïde, les matrices  $P_{a_i}$  ont tous leurs éléments nuls sauf un par ligne égal à 1. Quand, de plus, un seul élément par colonne est égal à un, ces matrices se réduisent à des substitutions. Les conditions (6) sont équivalentes aux conditions de commutativité de  $n$  substitutions de  $n$  lettres rangées les unes au-dessous des autres avec  $n$  autres substitutions formées avec les termes des précédentes situées dans une même colonne.

Signalons que les matrices  $P_{a_i}^*$  peuvent être exprimées en fonction des matrices  $P_{a_i}$ . Soit, en effet  $M^{s_i}$  une matrice dont tous les éléments sont nuls sauf celui de  $s^{\text{ième}}$  ligne et de la  $i^{\text{ième}}$  colonne qui est égal à 1. On a

$$(13) \quad P_{a_i}^* = M^{s_i} P_{a_s} \quad (s = 1, 2, \dots, n).$$

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le théorème du prolongement de Whitney.*  
Note (\*) de M. **GEORGES GLAESER**, transmise par M. Jacques Hadamard.

Renforcements de divers théorèmes de Whitney. Quelques applications.

1. NOTATIONS. —  $K$  désigne un pavé compact de  $R^n$ . La distance euclidienne des points  $A$  et  $B$  est notée  $\|AB\|$ .

Un *module de continuité*  $\alpha(x)$  est une fonction numérique définie sur la demi-droite réelle  $x \geq 0$ , nulle pour  $x = 0$ , continue, croissante et *concave*.

Un *champ taylorien* d'ordre  $m$  défini sur le compact  $F \subset K$  est une application de  $F$  dans l'espace des polynômes à  $m$  indéterminées, et de degré  $m$  au plus.

A toute fonction  $f$   $m$  fois continûment dérivable, définie sur  $K$  ( $f \in \mathcal{O}^m(K)$ ) on peut attacher le champ taylorien  $A \rightarrow T_A f$ , défini sur  $K$ , où  $T_A f$  est le polynôme de Taylor de la fonction  $f$  au point  $A$ . La fonction-polynôme  $M \rightarrow T_A f(M)$  est évidemment définie pour  $M \in R^n$ .

Un tel champ taylorien satisfait en outre à une inégalité

$$|f(M) - T_A f(M)| \leq \|AM\|^n \alpha(\|AM\|),$$

où  $\alpha$  est un module de continuité (qui dépend de  $f$ ). Réciproquement

PROPOSITION I. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'un champ taylorien d'ordre  $m$  :  $A \rightarrow P_A$ , défini sur  $K$ , soit le champ des polynômes de Taylor d'une fonction  $f$ ,  $m$  fois continûment dérivable sur  $K$ , est qu'il existe un module de continuité  $\alpha$  tel que l'une des deux inégalités suivantes soit vérifiée :*

$$\begin{aligned} 1^\circ & |P_M(M) - P_A(M)| \leq \|AM\|^m \alpha(\|AM\|) && \text{quels que soient } A \text{ et } M \in K; \\ 2^\circ & |P_A(M) - P_B(M)| \leq (\|AB\| + \|AM\|)^m \alpha(\|AB\|) && \text{quels que soient } A \text{ et } B \in K, \text{ et } M \in R^n. \end{aligned}$$

Supposons maintenant que  $T_A f$  ne soit défini que pour  $A \in F$  ( $F$  ensemble compact contenu dans  $K$ ). Le théorème du prolongement de H. Whitney (<sup>1</sup>) peut être présenté sous la forme suivante :

THÉOREME I. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'il existe une fonction  $\hat{f} \in \mathcal{O}^m(K)$ , dont les polynômes de Taylor s'identifient pour chaque  $A \in F$  aux polynômes d'un champ taylorien d'ordre  $m$ ,  $A \rightarrow P_A$  donné, est qu'il existe un module de continuité  $\alpha$  tel que*

$$(W) \quad |P_A(M) - P_B(M)| \leq \{\|AB\| + \|AM\|\}^m \alpha(\|AB\|),$$

*quels que soient  $A$  et  $B \in F$ , et  $M \in R^n$ .*

*Définition.* — Étant donné un point  $A \in F \subset K$ , et un champ taylorien  $M \rightarrow P_M$  défini sur  $F$ , on désigne par  $\|P\|_A^m$  le maximum des modules des valeurs en  $A$  de  $P_A$  et de ses dérivées partielles d'ordre  $\leq m$ .

On pose

$$\|P\|_F^m = \text{Max} \|P\|_A^m \quad \text{pour } A \in F.$$

**THÉOREME II.** — *Il existe trois constantes  $\Gamma_1, \Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  ne dépendant que de  $n, m$  et du diamètre  $d$  de  $K$ , telles que tout champ taylorien  $M \rightarrow P_M$  défini sur  $F$  et satisfaisant à la condition (W) admette un prolongement  $f \in \mathcal{O}^m(K)$  satisfaisant aux inégalités*

$$\begin{aligned} \|f\|_K^m &\leq \Gamma_1 \|P\|_F^m + \Gamma_2 \alpha(d), \\ |T_A f(M) - T_B f(M)| &\leq (\|AB\| + \|AM\|)^m \Gamma_3 \alpha(\|AB\|) \quad (A \text{ et } B \in K, \text{ et } M \in \mathbb{R}^n). \end{aligned}$$

Comme ces constantes ne dépendent pas de la forme de  $F$ , ce résultat est différent d'un théorème de H. Whitney <sup>(2)</sup>, où des conditions de régularités sont imposées à  $F$ .

**2. ALGÈBRE DE WHITNEY.** — Désignant par  $J^m(F)$  l'idéal fermé de  $\mathcal{O}^m(K)$ , formé des fonctions qui s'annulent sur  $F$ , ainsi que leurs dérivées d'ordre  $\leq m$ , on appellera *algèbre de Whitney*  $W^m(F)$  le quotient  $\mathcal{O}^m(K)/J^m(F)$ .

On peut identifier cette algèbre, à l'ensemble des champs tayloriens définis sur  $F$ , et satisfaisant à (W).

**PROPOSITION II.** — *L'algèbre  $W^m(F)$  est une algèbre de Banach pour la norme :*

$$\|P\|_F^m = \|P\|_F^m + \text{Sup} \frac{|P_A(M) - P_B(M)|}{\{\|AB\| + \|AM\|\}^m},$$

où  $M \in \mathbb{R}^n$ , et  $A \neq B$  appartiennent à  $F$ .

On déduit de la proposition II, la

**PROPOSITION III.** — *Toute distribution d'ordre  $\leq m$ , dont le support est contenu dans  $F$  est limite faible [au sens de  $(D^m(K))'$ ] d'une suite de distributions à support fini et contenu dans  $F$ .*

Une algèbre de Whitney est dite *de type  $C^m$* , lorsque les normes  $\|\cdot\|_F^m$  et  $\|\cdot\|_F^m$  sont équivalentes.

**PROPOSITION IV.** — *Si  $W^m(F)$  est de type  $C^m$ ,  $F$  n'a qu'un nombre fini de composantes connexes. La condition nécessaire et suffisante pour que l'algèbre  $W^1(F)$  soit de type  $C^1$ , est que  $F$  soit réunion d'un nombre fini d'ensembles disjoints réguliers au sens de Whitney <sup>(3)</sup>.*

**PROPOSITION V.** — *Une condition nécessaire et suffisante pour que  $W^m(F)$  soit de type  $C^m$ , est que les parties relativement compactes de  $W^m(F)$  soient identiques aux parties bornées  $\mathcal{B}$  pour la norme  $\|\cdot\|_F^m$ , telles que les dérivées partielles d'ordre total  $m$  des éléments de  $\mathcal{B}$  soient équicontinues.*

**PROPOSITION VI.** — *Une condition nécessaire et suffisante pour qu'une algèbre  $W^m(F)$  soit du type  $C^m$  est que chacune des applications, qui à un élément*

de  $W^m(F)$  fait correspondre une de ses dérivées partielles d'ordre total  $m$ , soit un homomorphisme dans l'espace des fonctions continues définies sur  $F$ .

3. APPLICATION A LA CONSTRUCTION DE CERTAINES FONCTIONS. — *Définition.* — Un champ taylorien défini sur  $F$  est de type  $(\lambda, m)$ , s'il appartient à  $W^m(F)$  et si, en chaque point  $A \in F$ , le polynome  $P_A$  s'annule ainsi que ses dérivées partielles d'ordre total  $\leq \lambda - 1$ .

PROPOSITION VII. — Soient  $P$  et  $Q$  deux champs tayloriens respectivement de type  $(\lambda, m)$  et  $(\lambda', m')$ . On construit un champ taylorien  $R$  de type  $(\lambda + \lambda', m'')$  où  $m'' = \min(m + \lambda', m' + \lambda)$  de la façon suivante :  $R_A$  s'obtient à partir du produit  $P_A \cdot Q_A$  par suppression de tous les termes de degré  $\geq m''$ .

PROPOSITION VIII. — Soit  $\theta$  un homéomorphisme  $\mu$  fois continûment dérivable de  $K$  sur un pavé compact  $K_1$ . Soit  $F \subset K$  et  $F_1 = \theta(F)$ . Soit enfin  $M_1 \rightarrow P_{M_1}$  un champ taylorien de type  $(\lambda, m)$  défini sur  $F_1$ . Il existe alors un prolongement  $f$  de  $P$  à  $K_1$ , tel que la fonction composée  $f \circ \theta$  induise sur  $F$  un champ taylorien de type  $(\lambda, m)$ , pourvu que  $\mu + \lambda - 1 \geq m$ .

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 36, n° 1, janvier 1934, p. 63-89.

(<sup>2</sup>) *Bull. Amer. Math. Soc.*, 50, n° 2, février 1944, p. 78-81.

(<sup>3</sup>) Un ensemble  $F$  est régulier au sens de Whitney, s'il existe une constante  $\lambda$ , telle que deux points quelconques  $A$  et  $B$  de  $F$  puissent être joints par une courbe rectifiable de longueur inférieure à  $\lambda \|AB\|$ .

(16, rue Jeanne-d'Arc, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la minoration des valeurs absolues des zéros des séries de Taylor. Note de M. SPIROS ZERVOS, présentée par M. Paul Montel.

Suite d'une Note précédente (<sup>1</sup>) (que nous désignerons désormais par n.1). Applications de la méthode exposée dans n.1. Généralisations. Généralité propre (structurale) des résultats obtenus.

Rectifications et remarques à n.1 : 1° On suppose dans H que  $f(y_j)$  est à valeurs dans la droite numérique achevée et que  $f(\varphi_j(\mu)), f(\varphi_j(M)), f(\varphi_j(M_j))$  sont finis; 2° Si, dans le lemme 2, etc. on a  $t \neq 1$ , on supposera que  $]a, b[ \subset \mathbb{R}_+$ ; 3° on n'a pas besoin de l'axiome du choix pour la démonstration de la partie du lemme 2 que le lemme 3 utilise; 4° Les minorantes de la fonction  $\rho'$  auxquelles on fait allusion après le lemme 3 sont des restrictions des minorantes de  $\rho'$  citées dans le lemme 3; l'ensemble de définition  $\Pi A_v, |a_v| \in A_v$ , de chacune d'elles est déterminé par la condition que le nombre  $\rho$  existe pour chaque  $(|a_v|) \in \Pi A_v$  et que les bornes supérieures, sommes, etc. qui entrent soit dans l'expression de cette minorante, soit dans la démonstration prennent des valeurs finies pour ces  $(|a_v|)$ . Par la suite, nous énonçons les résultats pour le nombre  $\rho$

et ses minorants; leur interprétation en termes de fonctions minorantes de la fonction  $\rho$  sera immédiate. On conserve la terminologie et les notations de n. 1; nous désignerons la présente Note par n. 2.

4. APPLICATIONS. — I. On suppose toujours que  $s(y)$  a un zéro positif  $\rho$ . Si  $\tau(y)$  est une fonction continue, strictement croissante  $[0, \rho] \rightarrow \mathbb{R}_+$ , nulle pour 0, et satisfaisant à  $\sum_1^\infty |a_v| y^v \leq \tau(y)$  sur  $[0, \rho]$ ,  $|a_0| = \tau(y)$  aura un unique zéro positif  $\rho_\tau$ , et  $\rho_\tau \leq \rho$ ; tout minorant de  $\rho_\tau$  est donc minorant de  $\rho$ . Ce fait simple est à la base de plusieurs démonstrations classiques, qui reviennent essentiellement à utiliser des fonctions  $\tau(y)$  obtenues à partir de  $\sum |a_v| y^v$  par des inégalités usuelles; procédons d'une manière analogue pour appliquer la méthode du n° 1. Hypothèse :  $\sum |a_v|^\lambda$  converge pour  $\lambda = k_0 > 1$ . Alors, pour tout  $k \geq k_0$  et pour tout  $k' = 1 + (k-1)^{-1}$ ,  $0 < y < \min\{1, r\}$ ,  $0 \leq \theta < 1$ , on a

$$\begin{aligned} \sum |a_v| y^v &= \sum (|a_v| y^{0v}) y^{(1-\theta)v} \leq \left( \sum |a_v|^k y^{0kv} \right)^{\frac{1}{k}} \left( \sum y^{(1-\theta)k'v} \right)^{\frac{1}{k'}} \\ &= F(y) [1 - y^{(1-\theta)k'}]^{-1} y^{1-\theta} = \tau(y) \quad (\text{notations évidentes}). \end{aligned}$$

$|a_0| = \tau(y)$  a la même racine positive que  $|a_0|^{k'} = \tau(y)^{k'}$ , donc que  $y^{0-1} = [1 + F(y)^{k'}]^{1/k'}$ ; à la transformée de cette équation en  $y^{-1}$  s'applique la proposition 2 avec  $M_v > 1$ ; d'où

$$\rho^{-1} \leq \max \left\{ M, \left[ 1 + \left( \sum \left| \frac{a_v}{a_0} \right|^k M_v^{-\theta k v} \right)^{\frac{k'}{k}} \right]^{\frac{1}{(1-\theta)k'}} \right\}.$$

Le choix particulier  $\theta = 0$ ,  $M_v = \left[ 1 + \left( \sum |a_v/a_0|^k \right)^{k'/k} \right]^{1/k'}$  donne le théorème de Kuniyeda-Montel-Tôya <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>. II.  $\Pi(z) = z^n + a_1 z^{n-1} + \dots + a_n$ ;  $z_1, \dots, z_n$  les zéros de  $\Pi(z)$ ;  $|z_\mu| \leq |z_{\mu+1}|$ ,  $\mu = 1, \dots, n-1$ . Montel <sup>(4)</sup> a utilisé la relation fondamentale :

$$(II) \quad |z_p \dots z_n| \leq |a_{n-p+1}| + C_{n-p+1}^1 |a_{n-p+2}| \cdot |z_p|^{-1} + \dots + C_{n-1}^{p-1} |a_n| \cdot |z_p|^{1-p}$$

pour obtenir de majorants de  $|z_p|$ ; (II) donne aussi :

$$|z_p| \leq \max \left\{ M, (|a_{n-p+1}| + C_{n-p+1}^1 |a_{n-p+2}| M_1^{-1} + \dots + C_{n-1}^{p-1} |a_n| M_{p-1}^{1-p})^{\frac{1}{n-p+1}} \right\};$$

résultat analogue si l'on suppose en plus que  $|z_{p+1}| \geq M'$ .

*Remarque.* — Pour  $1 \leq \lambda \leq p-1$ ,  $n \geq p$  et  $p \geq 2$ , on a

$$C_{n-p+\lambda}^\lambda < (n-1)^{p-1} < p^{(n-p+1)(p-1)}$$

(dém. :  $x-1-p^{x-p+1}$  est strictement décroissante en  $x$  dans  $[p, +\infty]$  pour  $p \geq 2$ ). (II) donne alors :  $|z_p| \leq \max\{1, p^{p-1}, p^{p-1}(|a_{n-p+1}| + \dots + |a_n|)\}$  (III);

(III) et  $|z_1| \leq \max\{1, |a_n|\}$  forment une démonstration simple du fait qualitatif que les valeurs absolues des  $p$  zéros au moins de  $\Pi(z)$  sont bornées supérieurement par un nombre indépendant des coefficients  $a_\nu$ ,  $1 \leq \nu \leq n-p$ , et de  $n$ .

5. GÉNÉRALISATION DE LA MÉTHODE DU n.4. — LEMME 2.b. — Si : 1° les hypothèses H sont vérifiées; 2°  $u$  est une variable sur  $E \subset \mathbb{R}_+$  et  $u_0 \in E$ ; 3°  $t > 0$ ,  $x_0 \in ]a, b[ \subset \mathbb{R}_+$ ; 4°  $\alpha(u, x) = u^t - f(\varphi_j(x))$ , on aura soit que  $x_0 \leq M$ , soit que  $u_0 < [\alpha(u_0, x_0) + f(\varphi_j(M_j))]^{1/t}$ . On peut appliquer ce lemme à des fonctions réelles  $u(z)$ ,  $x(z)$  d'une même variable  $z$ , non nécessairement réelle, en posant  $u_0 = u(z_0)$ ,  $x_0 = x(z_0)$ ; on obtient la

PROPOSITION 2.b. — Dans les hypothèses du lemme 2.b, tout  $z_0$  tel que  $\alpha(u_0, x_0) \leq 0$  vérifiera soit  $x_0 \leq M$ , soit  $u_0 < [f(\varphi_j(M_j))]^{1/t}$ . Application évidente aux décompositions additives  $\sigma(z) = \sum a_l z^l + \sum a_m z^m$  d'une série de

Taylor; exemples : I.  $|\sigma(z)| \geq |a_p| |z|^p - \sum_{\nu \neq p} |a_\nu| |z|^\nu = s_p(|z|)$ ; pour  $p \neq 0$ ,  $s_p(y)$  a soit 0, soit deux zéros positifs  $\rho_1, \rho_2 \leq r^{(p)}$ ; quand  $\rho_1, \rho_2$  existent,  $s_p(y) > 0$  dans  $]\rho_1, \rho_2[$ ; donc alors  $\rho_1 < |z| < \rho_2$  ne contient pas de zéro de  $\sigma(z)$ . Ceci généralise la partie négative du théorème de Pellet.

$$\text{II.} \quad |\sigma(z)| \geq |a_0 + a_1 z| - \sum_{\nu=2}^{\infty} |a_\nu| |z|^\nu;$$

$\sigma(z_0) = 0$  implique, soit que  $|z_0|^{-1} \leq M$ , soit que  $|(1/z_0) + (a_1/a_0)| < \sum |a_\nu| M_\nu^{-\nu}$ .

[Le résultat particulier obtenu pour  $M_\nu = 1$ , et le fait que si  $|a_p| > \sum_{\nu \neq p} |a_\nu|$ ,  $|a_p| = \sup\{|a_\nu|\}$ , donc  $|z_0| \leq 1 + |a_p|$ , généralisent un théorème de Parodi (7).]

6. REMARQUES. — I. Soit  $(\lambda_\nu)$ ,  $\nu \in \mathbb{N}^*$ , une suite de nombres positifs tels que  $\sum \lambda_\nu |a_\nu| y^\nu$  ait un rayon de convergence au moins égal à celui de  $\sum |a_\nu| y^\nu$ . Les conditions sur  $y$  :  $|a_0| \geq (1 + \lambda_1) |a_1| y$  et, pour tout  $\nu$ ,  $\lambda_\nu |a_\nu| y^\nu \geq (1 + \lambda_{\nu+1}) |a_{\nu+1}| y^{\nu+1}$ , additionnées donnent  $s(y) \geq 0$ , donc  $y \leq \rho$ ; d'où,  $\rho^{-1} \leq \sup\{(1 + \lambda_\nu)/\lambda_{\nu-1} | (a_\nu/a_{\nu-1}) |\}$ , où  $\lambda_0 = 1$ .

Le choix particulier  $\lambda_\nu = 1$  donne le théorème de Kojima et sa démonstration.

II. Quand  $\sigma(z) = z^n + a_{n-1} z^{n-1} + \dots + a_0$  (cas où le lemme 3 a été démontré par Cauchy), on peut améliorer tout majorant connu  $\Theta$  de la racine positive  $\bar{\rho}$  de  $y^n = |a_{n-1}| y^{n-1} + \dots + |a_0|$  par la récurrence classique

$$y_\mu = \sqrt[n]{|a_0| + \dots + |a_{n-1}| y_\mu^{n-1}},$$

où  $y_1 \geq \bar{\rho}$  implique que  $(y_\mu)$  soit une suite décroissante tendant vers  $\bar{\rho}$ ; exemple :  $\Theta = \max\{1, |a_0| + \dots + |a_{n-1}|\}$  donne le majorant (connu)  $\max\{|a_0| + \dots + |a_{n-1}|, (|a_0| + \dots + |a_{n-1}|)^{1/n}\}, \dots$



III. En choisissant les notations, *l'inégalité du lemme 3 est vraie dans tout anneau A, non nécessairement associatif, normé; il en est donc de même pour tous les résultats dans 3.I, 4.I, 5.II, 6.I.* Le théorème de Cauchy utilisé dans 6.II est vrai quand la norme est une valeur absolue. 4.II est vrai quand A est un corps comm. algébriquement fermé, muni d'une valeur absolue.

IV. Quand  $A = \mathbb{C}$ , on possède le théorème de Ronché, qui donne la généralisation suivante du théorème de Pellet : *Si la série  $|a_p|y^p - \sum_{\nu, p_\nu \neq 0}^{\infty} |a_\nu|y^\nu$ ,  $a_p \neq 0$ , a deux zéros positifs  $\rho_1, \rho_2 > \rho_1$ ,  $\sum_0^{\infty} a_\nu z^\nu$  a exactement p zéros dans  $|z| \leq \rho_1$ , et elle ne s'annule pas dans  $\rho_1 < |z| < \rho_2$ .* Ceci entraîne la généralisation immédiate du théorème fondamental de Lipka-Marden <sup>(6)</sup> sur les polynomes pour les séries de Taylor; corrolaires évidents.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 394.

<sup>(2)</sup> La même inégalité de Hölder a permis à Markovitch d'obtenir d'autres résultats généraux (*loc. cit.*, 1948, p. 236).

<sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup> MARDEN, *loc. cit.*, p. 97, 101, 110-115.

<sup>(6)</sup> LAGUERRE, *Théorie des équations numériques*, p. 101.

<sup>(7)</sup> PARODI, *Bull. Sc. Math.*, (2), 79, 1955, p. 101.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la solution à singularités données du problème de Dirichlet modifié.* Note (\*) de M. CAIUS JACOB, transmise par M. Henri Villat.

On donne l'expression de la fonction harmonique, uniforme, à singularités données, qui prend, à des constantes près, des valeurs données sur les frontières et dont la conjuguée vérifie certaines conditions d'uniformité ou de multiformité.

1. En reprenant les notations de la Note précédente <sup>(1)</sup>, soient  $U_j(M)$  ( $j = 1, 2, \dots, p-1$ ) les fonctions définies dans  $\Omega$ , telles que : a.  $U_j(M)$ , continue dans  $\Omega + C$ , est harmonique et régulière dans  $\Omega$ ; b.  $U_j(M)$  prend des valeurs constantes non assignées sur  $C_1, \dots, C_p$ ; c. les conjuguées harmoniques  $V_j(M)$  admettent des périodes nulles autour des  $C_k$  ( $k \neq j$ ), la période  $2\pi$  autour de  $C_j$  et  $-2\pi$  autour de  $C_p$ . On peut toujours supposer les  $U_j(M)$  nuls sur  $C_p$ . On a

$$(1) \quad U_j(M) = \sum_{k=1}^{p-1} C_{jk} u_k(M), \quad (j = 1, 2, \dots, p-1),$$

où les  $C_{jk}$  sont des constantes; la matrice  $(C_{jk})$  est symétrique.

Posant

$$(2) \quad g(M; P) = G(M; P) - \sum_{j=1}^{p-1} U_j(M) u_j(P),$$

on obtient la fonction de Green modifiée <sup>(2)</sup>. On a les propriétés suivantes : 1°  $g(M; P)$  est harmonique et régulière dans  $\Omega$ , sauf au point  $P$ , où elle présente la même singularité logarithmique que  $G(M; P)$ ; 2°  $g(M; P) = g(P; M)$ ; 3° considérée comme fonction de  $M$ ,  $g(M; P)$  admet la conjuguée harmonique  $h(M; P)$  qui a des périodes nulles autour de  $C_1, \dots, C_{p-1}$  et dont la période autour de  $C_p$  est  $2\pi$ .

2. Le développement en série de  $g(M; P)$  au voisinage du point à l'infini est analogue à celui de  $G(M; P)$ , déjà considéré dans la Note citée, les coefficients  $a_0(P), a_n(P), b_n(P)$  étant remplacés par  $A_0(P), A_n(P), B_n(P)$ .

On peut démontrer les propriétés suivantes : 1°  $A_0(P), A_n(P), B_n(P)$  sont des fonctions harmoniques régulières dans  $\Omega$ , sauf à l'infini; où elles ont un comportement analogue à  $a_0(P), a_n(P), b_n(P)$ ; 2° elles prennent respectivement des valeurs constantes  $\lambda_0^{(k)}, \lambda_n^{(k)}, \mu_n^{(k)}$  sur les  $C_k (k=1, 2, \dots, p-1)$  et sont nulles sur  $C_p$ ; 3°  $A_0^*(P)$ , conjuguée harmonique de  $A_0(P)$ , admet des périodes nulles autour des  $C_k (k=1, 2, \dots, p-1)$  et une période égale à  $2\pi$  autour de  $C_p$ ; 4° les fonctions  $A_n^*(P)$  et  $B_n^*(P)$  conjuguées harmoniques de  $A_n(P)$  et  $B_n(P)$ , sont uniformes; 5° si  $N_0(P) + iN_0^*(P) = \sum_{n=1}^{\infty} (\alpha_n - i\beta_n)z^n$

est une fonction entière, les séries  $\sum_{n=1}^{\infty} n\alpha_n\lambda_n^{(k)}, \sum_{n=1}^{\infty} n\beta_n\mu_n^{(k)}$  convergent; 6° posant

$$(3) \quad w(P) = \sum_{n=1}^{\infty} n[z_n A_n(P) + \beta_n B_n(P)],$$

cette série converge uniformément dans tout  $D \subset \Omega$ , situé entièrement à distance finie et représente une fonction harmonique régulière dans  $\Omega$ , sauf à l'infini, où la différence  $w(P) - N_0(P)$  est régulière.

3. Soient de même  $A_{ns}(P) - iB_{ns}(P)$  les coefficients du développement de  $\gamma(M; P) = g(M; P) + ih(M; P)$  au voisinage du point  $M = P_s$ . Posons

$$(4) \quad u_n(P; P_s) = n[\gamma_{ns} A_{ns}(P) + \delta_{ns} B_{ns}(P)].$$

On a les propriétés suivantes : 1°  $u_n(P; P_s)$  est harmonique et régulière dans  $\Omega$ , sauf au point  $P_s$ , où elle se comporte comme  $U_n(P; P_s)$ ; 2°  $u_n(P; P_s)$  prend les valeurs constantes  $c_{nk}^{(s)}$  sur  $C_k (k=1, 2, \dots, p-1)$  et zéro sur  $C_p$ ; 3° sa conjuguée harmonique est uniforme dans  $\Omega$ ; 4° posant

$$F_k(z) = U_k(M) + iV_k(M),$$

on a

$$c_{nk}^{(s)} = -\operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{2\pi i} \int_{C'} \frac{\gamma_{ns} + i\delta_{ns}}{(\zeta - z_s)^n} \frac{dF_k}{d\zeta} d\zeta \right\},$$

le contour  $C' \subset \Omega$ , aussi voisin qu'on veut de  $C$ , contenant  $P_s$  à l'intérieur, de

sorte que, si  $\sum_{n=1}^{\infty} (\gamma_{ns} + i \delta_{ns}) (z - z_s)^{-n}$  est une fonction entière en  $(z - z_s)^{-1}$ , la série  $\sum_{n=1}^{\infty} c_{nk}^{(s)}$  converge; 5° la série  $\varpi_s(P) = \sum_{n=1}^{\infty} u_n(P; P_s)$  converge uniformément dans tout domaine  $D \subset \Omega - P_s$  et définit une fonction harmonique régulière dans  $\Omega$ , sauf au point  $P_s$ , où elle admet la même singularité que

$$N_s(P) = \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} (\gamma_{ns} + i \delta_{ns}) (z - z_s)^n \right\};$$

6°  $\varpi_s(P)$  prend des valeurs constantes sur les  $C_k$  ( $k = 1, 2, \dots, p-1$ ) et elle est nulle sur  $C_p$ ; 7° la conjuguée harmonique de  $\varpi_s(P)$  est uniforme dans  $\Omega$ .

4. Posons,  $\Phi(Q)$  étant donné et continu sur  $C$ ,

$$(5) \quad u_0(P) = \frac{1}{2\pi} \int_C \Phi(Q) \frac{d}{dn_Q} g(Q; P) ds_Q.$$

La fonction  $u_0(P)$ , harmonique et régulière dans  $\Omega$ , prend, à des constantes près, les valeurs  $\Phi(Q)$  sur  $C$ , tandis que sa conjuguée est uniforme. Par conséquent, la fonction

$$(6) \quad u(P) = u_0(P) + a \Lambda_0(P) + \sum_{n=1}^{\infty} n [z_n \Lambda_n(P) + \beta_n B_n(P)] \\ - \sum_{s=1}^r a_s g(P; P_s) + \sum_{s=1}^r \varpi_s(P) + \frac{1}{2\pi} \sum_{j=1}^{p-1} \omega_j U_j(P)$$

représente la solution du problème de Dirichlet modifié, c'est-à-dire vérifie les conditions suivantes: 1°  $u(P)$  est harmonique et régulière dans  $\Omega$  sauf pour  $z = \infty$  et  $z = z_s$  ( $s = 1, 2, \dots, r$ ) et prend, à des constantes près, des valeurs données sur  $C$ ; 2° les différences  $u(P) - a \log r - N_0(P)$ ,  $u(P) - a_s \log |z - z_s| - N_s(P)$  sont régulières pour  $z = \infty$ , ou bien pour  $z = z_s$  ( $s = 1, 2, \dots, r$ ); 3° les périodes de la conjuguée harmonique de  $u(P)$  sont données et égales à  $\omega_k$  autour de  $C_k$  ( $k = 1, 2, \dots, p$ ), pourvu qu'on ait entre elles la relation

$$(7) \quad 2\pi \sum_{s=1}^r a_s + \sum_{j=1}^p \omega_j = 2\pi a,$$

exigée par la régularité de la fonction cherchée à l'infini. Pour  $u_0(P) = 0$ , la formule (6) exprime, uniquement au moyen des mesures harmoniques des contours  $C_j$  et des coefficients du développement en série de  $g(M; P)$  au voisinage des points singuliers  $z = \infty$  et  $z = z_s$  ( $s = 1, 2, \dots, r$ ), la solution du problème général d'hydrodynamique concernant l'écoulement incompressible et irrotationnel dans  $\Omega$ , limité par des parois solides fixes imperméables

$C_j$  ( $j=1, 2, \dots, p$ ) en présence de singularités tourbillonnaires, polaires ou essentielles du potentiel complexe aux points considérés.

Le développement de cette Note sera publié ailleurs.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 483.

(<sup>2</sup>) *J. Math. pures et appl.*, 9<sup>e</sup> série, 18, 1939, p. 365.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur les systèmes d'équations différentielles ayant des surfaces de discontinuité*. Note (\*) de MM. **JOHANNES ANDRÉ** et **PETER SEIBERT**, présentée par M. Paul Montel.

Généralisation de quelques résultats publiés antérieurement. Étude des équations différentielles analytiques par morceaux qui sont liées à la théorie des servomécanismes (contrôles automatiques).

1. Dans deux Notes récentes (<sup>1</sup>), nous avons considéré l'équation différentielle vectorielle (<sup>2</sup>)

$$(1.1) \quad \dot{\mathbf{x}} = D\mathbf{x} + R \operatorname{sgn} S\mathbf{x}$$

( $\mathbf{x}$ , vecteur à  $n$  dimensions;  $D$ ,  $R$ ,  $S$ , resp.  $[n, n]$ -,  $[n, m]$ -,  $[m, n]$ -matrices) qui a des applications importantes dans la théorie des servomécanismes (<sup>3</sup>).

2. Dans cette Note, nous considérons le système plus général

$$(2.1) \quad \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \operatorname{sgn} \mathbf{s}(\mathbf{x})).$$

Les composantes  $s_\mu(x)$  ( $\mu=1, \dots, m$ ) du vecteur  $\mathbf{s}(\mathbf{x})$  sont des fonctions réelles et analytiques dans un domaine  $\mathbf{B}$  contenu dans l'espace euclidien à  $n$  dimensions. Les surfaces  $\mathbf{S}_\mu$  définies par  $s_\mu(\mathbf{x})=0$  ( $\mu=1, \dots, m$ ) seront appelées *espaces de discontinuité* (switching space, Schaltraum). En outre nous supposons que la fonction vectorielle  $\mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{e})$  soit analytique en  $\mathbf{B}$  pour chaque vecteur  $\mathbf{e}$  dont les composantes sont égales à  $\pm 1$ . Le système (2.1) est donc analytique par morceaux.

Nous appellerons *solutions* de (2.1) les fonctions vectorielles univoques  $\mathbf{x}(t)$  satisfaisant aux conditions suivantes :

1° La fonction  $\mathbf{x}(t)$  est continue et à valeurs dans  $\mathbf{B}$ ;

2° les valeurs  $t$  satisfaisant  $\mathbf{x}(t) \in \bigcup_{\mu=1}^m \mathbf{S}_\mu$ , forment un ensemble sans point d'accumulation dans l'intervalle de définition de  $\mathbf{x}(t)$ ;

3° pour chaque  $t$  tel que

$$(2.2) \quad \operatorname{sgn} \mathbf{s}(\mathbf{x}(t)) = \mathbf{e},$$

$\mathbf{x}(t)$  est différentiable et solution du système

$$(2.3) \quad \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{e}).$$

3. Soit  $\mathbf{u}_0$  un point situé sur une surface  $\mathbf{S}_\mu$  et une seule. Posons

$$(3.1) \quad \mathbf{e}^\pm(\mathbf{u}_0) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \operatorname{sgn} \mathbf{s}(\mathbf{u}_0 \pm \varepsilon \operatorname{grad} s_\mu(\mathbf{u}_0)).$$

Soit  $\mathbf{x}^\pm(t, \mathbf{u}_0)$  la solution (unique) du système  $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{e}^\pm)$  passant par  $\mathbf{u}_0$  au moment  $t = 0$ . Développons  $\mathbf{x}^\pm$  et  $s_\mu(\mathbf{x}^\pm)$  en séries de Taylor :

$$(3.2) \quad \mathbf{x}^\pm(t, \mathbf{u}_0) = \mathbf{u}_0 + \sum_{\nu=1}^{\infty} \mathbf{a}_{\mu\nu}^\pm(\mathbf{u}_0) t^\nu / \nu!,$$

$$(3.3) \quad s_\mu(\mathbf{x}^\pm(t, \mathbf{u}_0)) = \sum_{\nu=1}^{\infty} c_{\mu\nu}^\pm(\mathbf{u}_0) t^\nu / \nu!.$$

Chaque point  $\mathbf{u}_0 \in \mathbf{S}_\mu = \bigcup_{\rho=\mu} \mathbf{S}_\rho$  appartient à une des trois classes suivantes <sup>(4)</sup> :

a. Les signes de  $c_{\mu 1}^\pm(\mathbf{u}_0)$  sont égaux, et par conséquent la solution de (2.1) passant par  $\mathbf{u}_0$  traverse la surface  $\mathbf{S}_\mu$  en ce point. Alors, on appelle  $\mathbf{u}_0$  *point de transition* (transition point, Durchgangspunkt).

b. Les signes de  $c_{\mu 1}^\pm(\mathbf{u}_0)$  sont distincts :

α. Si l'on a  $c_{\mu 1}^+(\mathbf{u}_0) > 0$  et  $c_{\mu 1}^-(\mathbf{u}_0) < 0$ , il existe deux solutions  $\mathbf{x}_1(t)$  et  $\mathbf{x}_2(t)$  de (2.1) commençant au point  $\mathbf{u}_0$ , c'est-à-dire que les fonctions  $\mathbf{x}_i(t)$  ( $i=1, 2$ ) sont définies seulement pour  $t > 0$  [sous l'hypothèse  $\mathbf{x}_i(0) = \mathbf{u}_0$ ]. Un tel point est appelé *point initial* (starting point, Anfangspunkt).

β. De même, si l'on a  $c_{\mu 1}^+(\mathbf{u}_0) < 0$  et  $c_{\mu 1}^-(\mathbf{u}_0) > 0$ , le point  $\mathbf{u}_0$  est appelé *point final* (endpoint, Endpunkt). En ce cas, il existe deux solutions de (2.1) aboutissant au point  $\mathbf{u}_0$ .

4. Plus importants que (2.1) pour les applications sont les systèmes correspondants retardés <sup>(5)</sup>. Les plus simples parmi eux, appelés *systèmes à retard constant* (constant time lag, konstante Nachhinkzeit), se représentent sous la forme

$$(4.1) \quad \dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{f}(\mathbf{x}(t), \operatorname{sgn} \mathbf{s}(\mathbf{x}(t - \tau))),$$

où  $\tau$  désigne une constante positive. Une solution de (4.1) est une fonction  $\mathbf{x}(t)$  vérifiant les hypothèses 1°, 2° et 3°, où (2.2) est remplacée par  $\operatorname{sgn} \mathbf{s}(\mathbf{x}(t - \tau)) = \mathbf{e}$ .

Soit  $\mathbf{v}_0$  un point quelconque dans  $\mathbf{B}$ , et  $\mathbf{x}_\tau(t, \mathbf{v}_0)$  une solution de (4.1) satisfaisant à  $\mathbf{x}_\tau(0, \mathbf{v}_0) = \mathbf{v}_0$ . On peut alors démontrer l'existence de la limite

$$(4.2) \quad \lim_{\tau \rightarrow 0} \mathbf{x}_\tau(t, \mathbf{v}_0) = \mathbf{x}_0(t, \mathbf{v}_0).$$

D'une manière formelle, on peut considérer la famille des fonctions  $\{\mathbf{x}_0(t, \mathbf{v}_0)\}_{\mathbf{v}_0 \in \mathbf{B}}$  comme l'ensemble des solutions de l'équation

$$(4.3) \quad \dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{f}(\mathbf{x}(t), \operatorname{sgn} \mathbf{s}(\mathbf{x}(t - 0))).$$

Nous appelons (4.3) *système à retard constant infinitésimal*.

THÉOREME. — Une solution  $\mathbf{x}_0(t)$  de (4.3) [c'est-à-dire une fonction  $\mathbf{x}_0(t, \mathbf{v}_0)$  du type (4.3)] jouit des propriétés suivantes :

- (i) La fonction  $\mathbf{x}_0(t)$  est continue et à valeurs dans  $\mathbf{B}$ ;
- (ii) A l'intérieur de  $\mathbf{B} - \mathbf{E}$  [où  $\mathbf{E}$  est l'ensemble des points finaux de (2.1) (voir § 3)], la fonction  $\mathbf{x}_0$  est solution de (2.1); à l'intérieur <sup>(\*)</sup> de  $\mathbf{E}_\mu = \mathbf{E} \cap \mathbf{S}_\mu$  elle satisfait à l'équation différentielle vectorielle suivante :

$$(4.4) \quad \dot{\mathbf{x}} = P_\mu(\mathbf{x}) \mathbf{f}(\mathbf{x}, \operatorname{sgn} \mathbf{s}(\mathbf{x})).$$

Ici  $P_\mu(\mathbf{x})$  désigne la transformation

$$(4.5) \quad P_\mu(\mathbf{x}) \mathbf{v} = \mathbf{v} - \frac{\operatorname{grad} \mathbf{s}_\mu(\mathbf{x}) \mathbf{v}}{\operatorname{grad} \mathbf{s}_\mu(\mathbf{x}) \mathbf{v}_\mu(\mathbf{x})} \mathbf{r}_\mu(\mathbf{x})$$

( $\mathbf{v}$  est un vecteur arbitraire à  $n$  dimensions), où

$$(4.6) \quad \mathbf{r}_\mu(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} (\mathbf{a}_{\mu,1}^+(\mathbf{x}) - \mathbf{a}_{\mu,1}^-(\mathbf{x})).$$

Inversement, toute fonction jouissant des propriétés  $a, b$  est une solution de (4.3), sauf, peut-être,

1° à l'intersection de plusieurs surfaces  $\mathbf{S}_\mu$ ;

2° aux points de contact  $\mathbf{v}_0$  d'une solution de  $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{e}^\pm(\mathbf{v}_0))$  avec  $\mathbf{S}_\mu$ ;

5. Nous remarquons enfin que le théorème du paragraphe précédent reste valable si l'on remplace le retard infinitésimal constant par un retard infinitésimal de certains types plus généraux.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(1) J. ANDRÉ et P. SEIBERT, *Arch. d. Math.*, 7, 1956, p. 148-164.

(2) Nous posons  $\operatorname{sgn} a = +1$  pour  $a > 0$  et  $-1$  pour  $a < 0$  ( $\operatorname{sgn} 0$  n'est pas défini). Par  $\operatorname{sgn} \mathbf{u}$  ( $\mathbf{u}$ , vecteur à composantes  $u_i$ ) nous désignons le vecteur à composantes  $\operatorname{sgn} u_i$ .

(3) Voir H. BILHARZ, *Rollstabilität eines um seine Längsachse freien Flugzeuges bei automatisch gesteuerten, intermittierenden konstanten Querrudermomenten, Luftfahrtforschung* 18, 1941 p. 317-326 et I. FLÜGGE-LOTZ, *Discontinuous automatic control*, Princeton, 1953.

(4) Abstraction faite de certains ensembles exceptionnels sur lesquels  $c_{\mu,1}^+$  ou  $c_{\mu,1}^-$  s'annule.

(5) Relativement aux surfaces  $\mathbf{S}_\mu$ .

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — Recouvrements riemanniens définis par des équations différentielles du second ordre. Note de M. MARTIN JURCHESCU, présentée par M. Paul Montel.

Les recouvrements riemanniens correspondant aux intégrales non constantes de l'équation (1) ci-dessous jouissent d'une propriété de parabolicité ayant pour conséquence la propriété (2).

1. W. Gross <sup>(1)</sup> a montré que les recouvrements riemanniens  $(R, f)$  du plan  $(w)$  définis par une équation à points critiques fixes de Painlevé [ $R$  est la surface de Riemann d'une intégrale non constante,  $f$  sa projection sur  $(w)$ ] possèdent la propriété suivante :

*Dès qu'il existe un point  $w$  couvert  $n$  fois au moins par  $(R, f)$ , l'ensemble des points  $w$  couverts  $n - 1$  fois au plus par  $(R, f)$  est totalement discontinu.*

Nous allons indiquer, ici, une suite de résultats concernant les recouvrements riemanniens définis par l'équation plus générale

$$(1) \quad w'' = F_1(w, z) w'^3 + F_2(w, z) w'^2 + F_3(w, z) w' + F_4(w, z),$$

où l'on suppose seulement qu'il existe, dans le plan  $(w)$  et dans le plan  $(z)$ , deux domaines  $G_w$  et  $G_z$  ayant des frontières  $\beta_w$  et  $\beta_z$  de capacité nulle et tels que les fonctions  $F_i$  ( $i = 1, \dots, 4$ ) soient méromorphes dans  $G_w \times G_z$ . Les faits essentiels sur lesquels se fonde toute la théorie sont la « nullité » des ensembles  $\beta_w$  et  $\beta_z$  et la réciprocity de l'équation (1) [on voit, en effet, que l'équation en  $z$ , obtenue à partir de (1), est de la même forme].

Dans tout ce qui suit,  $R$  désignera la surface de Riemann d'une intégrale non algébrique quelconque  $w(z)$  de (1),  $f$  et  $\varphi$  ses projections sur  $(w)$  et sur  $(z)$ .

2. Soient  $f_0$  et  $f_i$  ( $i = 1, \dots, 4$ ) des fonctions holomorphes dans  $G_w \times G_z$  telles qu'on ait  $F_i(w, z) = [f_i(w, z)/f_0(w, z)]$  et désignons par  $\alpha_w$  l'ensemble des points  $w = b$  de  $G_w$  satisfaisant à l'une au moins des identités  $f_0(b, z) \equiv 0$  et  $f_i(b, z) \equiv 0$ . L'ensemble  $\alpha_w \cup \beta_w$  reste encore de capacité nulle.

LEMME 1. — *Soit  $\lambda$  un chemin tracé sur la surface  $R$  et tendant vers la frontière idéale : si le chemin  $f(\lambda)$  converge vers un point bien déterminé  $w = b$ , situé hors de  $\alpha_w \cup \beta_w$ , le chemin  $\varphi(\lambda)$  converge aussi et sa limite  $z = a$  fait partie de  $\beta_z$  ou satisfait à l'équation  $f_0(b, a) = 0$ .*

C'est une conséquence simple des théorèmes généraux de la théorie analytique des équations différentielles, en tenant compte de la réciprocity de l'équation (1) <sup>(2)</sup>.

3. Nous rappelons qu'on nomme <sup>(3)</sup> parabolique sur  $R$  tout domaine  $D$  tel que la seule fonction  $u$  de classe  $H_0 B$  sur  $D$  (fonction harmonique bornée sur  $D$  avec  $u = 0$  sur la frontière relative de  $D$ ) est la fonction  $u \equiv 0$ . Le théorème suivant est fondamental pour cette Note :

I. Soit  $D_w$ , un domaine de Jordan arbitraire dans  $(w)$  : les composantes connexes de l'ensemble ouvert  $f^{-1}(D_w)$  sont des domaines paraboliques de  $R$ .

Pour le démontrer <sup>(4)</sup>, considérons une composante connexe  $D$  de  $f^{-1}(D_w)$  et posons  $D_1 = D \cap R_1$ , où  $R_1 = R - f^{-1}(\alpha_w \cup \beta_w)$ . Faisons la représentation conforme de la surface universelle de recouvrement de  $D_1$  sur le cercle-unité  $|t| < 1$  et désignons par  $\sigma$  l'application analytique ainsi obtenue de  $|t| < 1$  sur  $D_1$ . L'application localement uniforme et conforme  $\sigma^{-1}$  se prolonge par continuité sur la frontière relative  $\Gamma$  de  $D$  et fait correspondre à  $\Gamma$  un ensemble

ouvert  $\Gamma_t$  de  $|t|=1$ . Les fonctions  $f^*$ ,  $\varphi^*$  et  $\psi^*$ , où  $f^*(t)=f(\sigma(t))$ ,  $\varphi^*(t)=\varphi(\sigma(t))$  et  $\psi^*(t)=f_0(f^*(t), \varphi^*(t))$  sont analytiques dans  $|t|<1$ .

En tout point du complémentaire de  $\Gamma_t$  est vérifiée, d'après le lemme 1, une des conditions suivantes : *a.*  $f^*$  ne possède pas de limite angulaire; *b.* une au moins des fonctions  $f^*$ ,  $\varphi^*$  et  $\psi^*$  possède une limite angulaire, faisant partie des ensembles de capacité nulle  $\alpha_w \cup \beta_w$ ,  $\beta_z$  et  $\{0\}$  respectivement. Il s'ensuit, d'après les théorèmes bien connus de Fatou et de Priwalov, que le complémentaire de  $\Gamma_t$  est de mesure nulle <sup>(5)</sup>.

Le raisonnement reste valable dans le cas singulier où  $f_0(w(z), z) \equiv 0$ , car le lemme 1 prend alors la forme suivante : *Si  $f(\lambda)$  converge vers un point  $w=b$ , situé hors de  $\beta_w$ ,  $\varphi(\lambda)$  converge aussi et sa limite  $z=a$  appartient à  $\beta_z$ .*

Soit  $u$  de classe  $H_0B$  sur  $D$ ; la fonction  $u(\sigma(t))$  est harmonique bornée sur  $|t|<1$  et s'annule sur  $\Gamma_t$ , donc presque partout sur  $|t|=1$ , d'où  $u \equiv 0$ , ce qui achève la démonstration.

4. Soient, pour  $D_w$  domaine arbitraire dans  $(w)$  et  $D$  composante connexe de  $f^{-1}(D_w)$ ,  $n(D, w)$  le nombre de fois que  $D$  couvre le point  $w$  et  $n_D = \sup_w n(D, w)$  le nombre de feuillets du recouvrement  $(D, f)$ .

II. Si  $D_w$  est arbitraire et  $n_D \leq \infty$ , les ensembles  $E_n (0 \leq n < n_D)$  des points  $w \in D_w$  où  $n(D, w) \leq n$  sont de capacité nulle; si  $D_w \cap (\alpha_w \cup \beta_w) = \emptyset$  et  $n_D < \infty$ ,  $D$  est compact.

La première assertion est une conséquence facile du théorème I; la démonstration de la seconde exige l'intervention directe du lemme 1.

5. En particulier, on déduit du théorème II que le recouvrement  $(R, f)$  possède la propriété  $(\mathcal{J})$  <sup>(6)</sup>. On peut alors appliquer le théorème de Stoilow <sup>(7)</sup> concernant les éléments-frontières des recouvrements jouissant de la propriété  $(\mathcal{J})$ . Mais le théorème II permet aussi d'améliorer ce théorème de Stoilow pour le recouvrement considéré ici. En voici l'énoncé complet :

III. Les éléments frontière de  $R$  ne peuvent être que ponctuels ou totalement étalés pour  $(R, f)$ ; tout voisinage  $\Delta$  d'un élément frontière totalement étalé recouvre une infinité de fois le plan  $(w)$  entier sauf peut-être un ensemble de capacité nulle; si  $(R, f)$  ne possède aucun élément frontière totalement étalé, le recouvrement  $(R_1, f)$  est total <sup>(8)</sup> sur  $(w) - (\alpha_w \cup \beta_w)$ .

<sup>(1)</sup> *Math. Ann.*, 78, 1918, p. 332-342.

<sup>(2)</sup> Voir aussi W. GROSS, *loc. cit.*, p. 337 et suiv.

<sup>(3)</sup> Cf. M. PARREAU, *Ann. Inst. Fourier*, 3, 1952, p. 118.

<sup>(4)</sup> Voir, pour ce raisonnement, M. JURCHESCU, *Bul. Stiint. Acad. R. P. R., secțiunea de științe matematice și fizice*, 7, 1955, p. 347-354 et M. TSUJI, *J. Math. Soc. Japan*, 7, n° 2, 1955, p. 171.

<sup>(5)</sup> Ce résultat permet également d'appliquer à l'étude des intégrales de <sup>(1)</sup>, la théorie des fonctions de classe U de Seidel, de la même manière que Tsuji (*loc. cit.*, p. 171-172) le fait pour les fonctions définies par une relation entière.



(<sup>6</sup>) Voir, pour ce qui concerne cette propriété, les Notes I, II et IV dans : S. STOILOW, *Leçons sur les principes topologiques de la théorie des fonctions analytiques*, 2<sup>e</sup> édition, Paris, 1956. D'après S. Stoilow, on dit que  $(R, f)$  possède la propriété ( $\mathcal{J}$ ) si, quels que soient le chemin  $l$  sur  $(w)$ , d'extrémités  $b$  et  $b_1$  et le point  $p \in f^{-1}(b)$ , il existe un chemin  $\lambda$  sur  $R$ , d'extrémités  $p$  et  $p_1$ , tel que  $f(\lambda)$  et  $f(p_1)$  soient arbitrairement voisins de  $l$  et  $b_1$  respectivement.

(<sup>7</sup>) *Loc. cit.*, p. 189.

(<sup>8</sup>) Voir, pour cette notion, S. STOILOW, *Loc. cit.*, p. 125 et suiv.

RELATIVITÉ. — *Distribution champ électromagnétique pur-matière chargée.*  
Note (\*) de M. LOUIS MARIOT, transmise par M. Georges Darmon.

Nous montrons dans cette Note que le champ électromagnétique singulier ne peut coexister avec la matière.

1. Soit un domaine  $D$  de l'espace-temps  $V_4$  balayé par une distribution matière-champ électromagnétique (<sup>1</sup>). Si  $F_{\alpha\beta}$  sont les composantes du tenseur électromagnétique et  $u^\beta$  celles du vecteur vitesse unitaire associé au fluide matériel, les équations de Maxwell s'écrivent en repère quelconque :

$$(1) \quad \nabla_\alpha {}^*F^{\alpha\beta} = 0, \quad \nabla_\alpha F^{\alpha\beta} = \mu u^\beta \quad (u^\beta u_\beta > 0).$$

Choisissons dans  $D$ , des repères orthonormés adaptés  $\mathcal{R}$  (tels que  $Z = F_{30} = 0$  et  $N = {}^*F_{03} = 0$ ) (<sup>2</sup>) et posons

$$(2) \quad \begin{cases} F_{10} = X, & F_{20} = Y, & F_{23} = L, & F_{31} = M, & X - M = \alpha, & Y + L = \beta; \\ d = \gamma_{100} + \gamma_{103} + \gamma_{130} + \gamma_{133}, & e = \gamma_{200} + \gamma_{203} + \gamma_{230} + \gamma_{233}. \end{cases}$$

Nous pouvons alors écrire

$$(3) \quad \begin{cases} \nabla_\alpha F^{\alpha 3} - \nabla_\alpha F^{\alpha 0} = d_1 \alpha + d_2 \beta - dX - eY + \alpha A + \beta B = \mu(u^3 - u^0), \\ \nabla_\alpha {}^*F^{\alpha 0} - \nabla_\alpha {}^*F^{\alpha 3} = -d_2 \alpha + d_1 \beta - eX + dY + \alpha C + \beta D = 0, \end{cases}$$

$A, B, C, D$  étant des combinaisons linéaires des coefficients de Ricci  $\gamma_{\alpha\beta\gamma}$  associés aux repères  $\mathcal{R}$ . Remarquons que  $u^0$  est essentiellement différent de  $u^3$  puisque le vecteur  $\vec{u}$  est du genre temps.

2. Parmi les repères  $\mathcal{R}$ , nous choisissons des repères particuliers  $\mathcal{R}_l$  définis de la manière suivante : en tout point  $x$  d'une hypersurface  $S$  de  $D$ , donnons-nous un vecteur isotrope  $\vec{l}_S$ ; nous définissons ainsi, au voisinage de  $S$ , une congruence de géodésiques isotropes et un vecteur  $\vec{l}$  en tout point  $y$  de  $D$ . Il est possible de choisir des repères  $\mathcal{R}_l$  tels que  $\vec{e}_0 + \vec{e}_3 = \vec{l}$ ; en effet, en posant  $\vec{v} = \vec{e}_0$ , le vecteur  $\vec{v}$  doit satisfaire

$$(4) \quad v_\alpha F^{\alpha\beta} l_\beta = 0, \quad v_\alpha {}^*F^{\alpha\beta} l_\beta = 0$$

puisque  $F^{30} = 0$ ,  ${}^*F^{30} = 0$  en repère  $\mathcal{R}_l$ . Le vecteur  $\vec{v} = \vec{e}_0$  doit être dans un 2-plan  $K$  défini par les équations (4); il est facile de montrer que le 2-plan  $K$  est bien du genre temps; notons que ce 2-plan contient évidemment le vecteur  $\vec{l}$ .

3. Puisque  $\vec{l}$  est tangent à une géodésique isotrope  $l^\alpha \nabla_\alpha l^\beta = al^\beta$ . En repère  $\mathcal{R}_l$ , les deux équations  $l^\alpha \nabla_\alpha l^1 = al^1 = 0$ ,  $l^\alpha \nabla_\alpha l^2 = al^2 = 0$  conduisent à  $d = 0$ ,  $e = 0$ . En repère  $\mathcal{R}_l$ , les équations (3) s'écrivent alors

$$(5) \quad \begin{cases} \partial_1 \alpha + \partial_2 \beta + \alpha A + \beta B = -\mu(u^0 - u^3), \\ -\partial_2 \alpha + \partial_1 \beta + \alpha C + \beta D = 0. \end{cases}$$

Dans D, la solution  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 0$  est impossible : donc, le champ électromagnétique singulier ne peut coexister avec la matière.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, 1955, dont nous prenons les notations.

(<sup>2</sup>) L. MARIOT, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 175.

**AÉRODYNAMIQUE DES TURBOMACHINES. — Détermination de la vitesse de rotation du décollement tournant brusque des rotors axiaux.** Note (\*) de M. ANDRÉ JAUMOTTE, transmise par M. Frans Van den Dungen.

Une formule nouvelle liant la vitesse de rotation du décollement tournant brusque aux caractéristiques de l'écoulement au rayon extérieur d'un rotor a été établie. Elle est obtenue en égalant la pression au rayon extérieur de la zone décollée, considérée comme un compresseur centrifuge sans débit, à la pression fournie, au même rayon, par la partie saine de l'écoulement.

Considérons une roue axiale isolée au moment de l'apparition du décollement brusque.

1. CRITÈRE FIXANT LA VITESSE DE ROTATION DU DÉCOLLEMENT TOURNANT. — Lorsque le décollement envahit toute la hauteur d'un ou de plusieurs aubages, la vitesse absolue de cette zone décrochée s'établit de sorte que la pression à son rayon extérieur (en dehors de la couche limite) soit égale à la pression fournie par l'écoulement normal à travers la roue. Cette égalité constitue la condition physique pour que l'extension radiale du décollement puisse se produire du rayon intérieur vers le rayon extérieur.

Affectons des indices 1 et 2 les grandeurs relatives à l'amont et à l'aval du rotor; utilisons l'indice  $e$  pour le rayon extérieur. Supposons que l'écoulement en amont du rotor est axial et uniforme. La zone décrochée constitue en fait un élément de compresseur centrifuge tournant avec la vitesse angulaire

absolue du décollement tournant, soit  $\omega_d$ . Dans ces conditions, on a, à débit nul :

$$(1) \quad \frac{p_{2e} - p_1}{\rho} = k(\omega_d r_e)^2 \quad \text{ou} \quad \frac{p_{2e} - p_1}{\rho(\omega r_e)^2} = k \left( \frac{\omega_d}{\omega} \right)^2,$$

$k$  étant un coefficient inférieur à l'unité et sensiblement constant (rapport de la hauteur manométrique réelle à la hauteur manométrique théorique, à débit nul).

Le critère énoncé ci-dessus consiste à affirmer que la différence de pression  $p_{2e} - p_1$  donnée par cette expression est la même que la différence de pression réalisée par l'écoulement normal au rayon extérieur, pour le point d'apparition du décollement tournant brusque.

2. ÉLÉVATION DE PRESSION DU ROTOR AU RAYON EXTÉRIEUR. — Le coefficient local de pression statique  $\psi_s$  est défini par  $\psi_s = 2(p_2 - P_1)/\rho(\omega r)^2$ ,  $p_2$  étant la pression statique immédiatement en aval du rotor et  $P_1$  la pression génératrice immédiatement en amont, au rayon considéré  $r$ . Le coefficient de débit local  $\varphi$  est défini par le rapport de la vitesse débitante  $v_1$  à la vitesse circumférentielle locale. On a donc

$$\psi_s = \frac{2 \left( p_2 - p_1 - \rho \frac{v_1^2}{2} \right)}{\rho(\omega r)^2} \quad \text{ou} \quad \psi_s + \varphi^2 = \frac{2(p_2 - p_1)}{\rho(\omega r)^2}.$$

En appliquant cette relation au rayon extérieur

$$(2) \quad \frac{p_{2e} - p_1}{\rho(\omega r_e)^2} = \frac{\psi_{se} + \varphi_e^2}{2}.$$

3. CONSTANTE DE FRÉQUENCE DU DÉCOLLEMENT TOURNANT. — En égalant (1) et (2), on obtient

$$(3) \quad \left( \frac{\omega_d}{\omega} \right)^2 = \frac{\psi_{se} + \varphi_e^2}{2k}.$$

Le coefficient  $k$  a été déterminé expérimentalement pour deux cas :

a. Pour le rotor ayant fait l'objet de nos communications antérieures <sup>(1)</sup>, on a obtenu expérimentalement :  $\omega_d/\omega = 0,48$ ,  $\psi_{se} = 0,23$  et  $\varphi_e = 0,391$ . On en déduit  $k = 0,831$ .

b. Pour un rotor essayé à l'ONERA <sup>(2)</sup>, on a obtenu expérimentalement :  $\omega_d/\omega = 0,6$ ,  $\psi_{se} = 0,22$  et  $\varphi_e = 0,67$ . On en déduit  $k = 0,899$ .

On remarquera que les valeurs de  $k$  sont voisines bien que :

a. Les rotors sont de conception aérodynamique différente; le premier est sensiblement à écoulement irrotationnel et le second à écoulement avec rotation d'ensemble;

b. Un rotor est à faible déviation, l'autre à déviation élevée;

c. Les grandeurs relatives au rayon extérieur ont été extrapolées à partir

des mesures relatives au rayon relatif 0,935 pour le rotor, objet de nos essais, au rayon moyen pour le rotor ONERA.

Admettons pour  $k$  une valeur moyenne de 0,865. L'équation (3) devient :

$$(4) \quad \left( \frac{\omega_d}{\omega} \right)^2 = \frac{\psi_{se} + \varphi_c^2}{1,73}.$$

Cette équation permet de déterminer la vitesse de rotation du décollement brusque avec une bonne approximation. Une précision plus grande pourrait être obtenue grâce à des essais plus nombreux au rayon extérieur, pour déterminer  $k$  avec plus de précision. La valeur  $k = 0,865$  employée ici doit être considérée comme une première approximation.

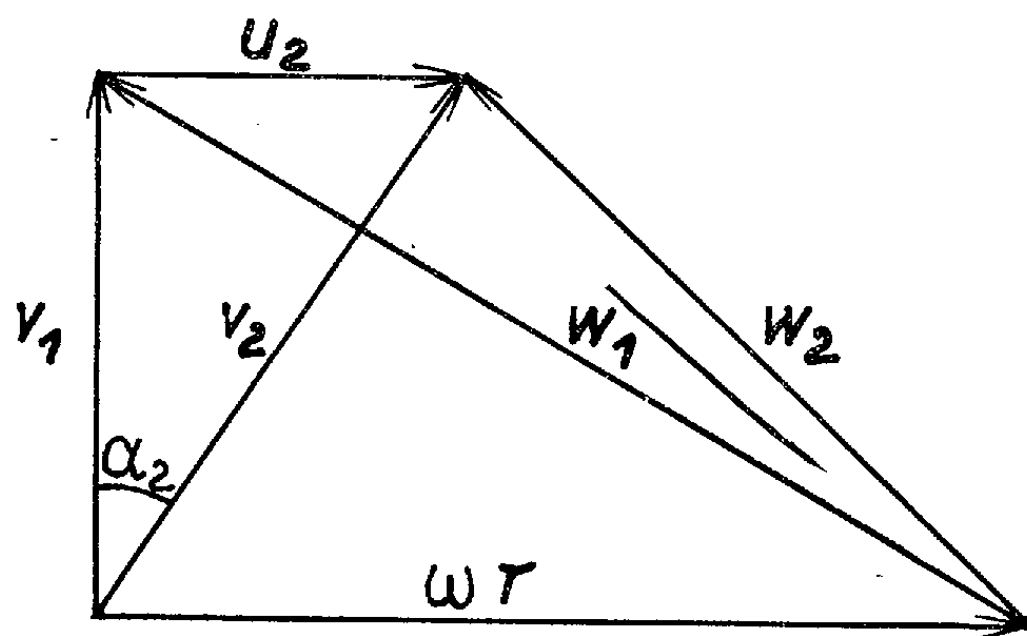


Fig. 1.

Appliquée au rotor, objet de nos essais antérieurs, la formule (4) donne  $\omega_d/\omega = 0,47$  au lieu de 0,48. Pour le rotor essayé à l'ONERA, on obtient  $\omega_d/\omega = 0,62$  au lieu de 0,61 mesuré.

4. RELATION AVEC LA GÉOMÉTRIE DE L'ÉCOULEMENT. — Les triangles des vitesses à l'entrée et à la sortie du rotor, pour un rayon quelconque, sont représentés à la figure 1, toujours dans le cas d'une entrée axiale. On a

$$\frac{p_2 - p_1}{\rho} + \frac{v_2^2 - v_1^2}{2} = \eta \omega r u_2$$

ou  $(p_2 - p_1)/\rho = \eta \omega r u_2 - (u_2^2/2)$ ,  $\eta$  étant le rendement local du rotor au rayon considéré.

On a donc

$$\frac{p_2 - p_1}{\rho (\omega r)^2} = \frac{u_2}{\omega^2} \left( \eta - \frac{u_2}{2 \omega r} \right).$$

En introduisant dans cette expression le coefficient de débit local  $\varphi = v_1/\omega r = u_2/\omega r \tan \alpha_2$ , on obtient

$$\frac{p_2 - p_1}{\rho (\omega r)^2} = \varphi \tan \alpha_2 \left( \eta - \frac{\varphi \tan \alpha_2}{2} \right).$$

En égalant cette expression écrite pour le rayon extérieur et la relation (1), on a

$$k \left( \frac{\omega_d}{\omega} \right)^2 = \varphi_e \operatorname{tg} \alpha_{2e} \left( \eta_e - \frac{\varphi_e \operatorname{tg} \alpha_{2e}}{2} \right)$$

ou, en posant  $K = k/\eta_e$ ,

$$(5) \quad \left( \frac{\omega_d}{\omega} \right)^2 = \frac{1}{K} \varphi_e \operatorname{tg} \alpha_{2e} \left( 1 - \frac{\varphi_e \operatorname{tg} \alpha_{2e}}{2 \eta_e} \right).$$

Cette expression est équivalente à (4); elle explicite les caractéristiques géométriques de l'écoulement au rayon extérieur. En admettant  $\eta_e = 0,90$ , on peut y faire  $1/K = 1,04$ .

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2014; 244, 1957, p. 160 et 244, 1957, p. 1614.

(2) *La recherche aéronautique*, 34, 1956, p. 21.

HYDRAULIQUE. — *Remarque sur les mesures par flotteur des déplacements d'un plan d'eau*. Note (\*) de M. JACQUES DAT, transmise par M. Léopold Escande.

Au cours de recherches sur les cheminées d'équilibre déversantes nous avons été conduit à mesurer simultanément les variations du plan d'eau au moyen d'un système d'enregistrement mécanique dont l'élément essentiel est constitué par un flotteur placé dans l'axe de la cheminée, et d'un système d'enregistrement électrique, étudié dans une Note précédente (1), dont l'élément de mesure est une jauge à fils placée assez loin de l'axe de la cheminée.

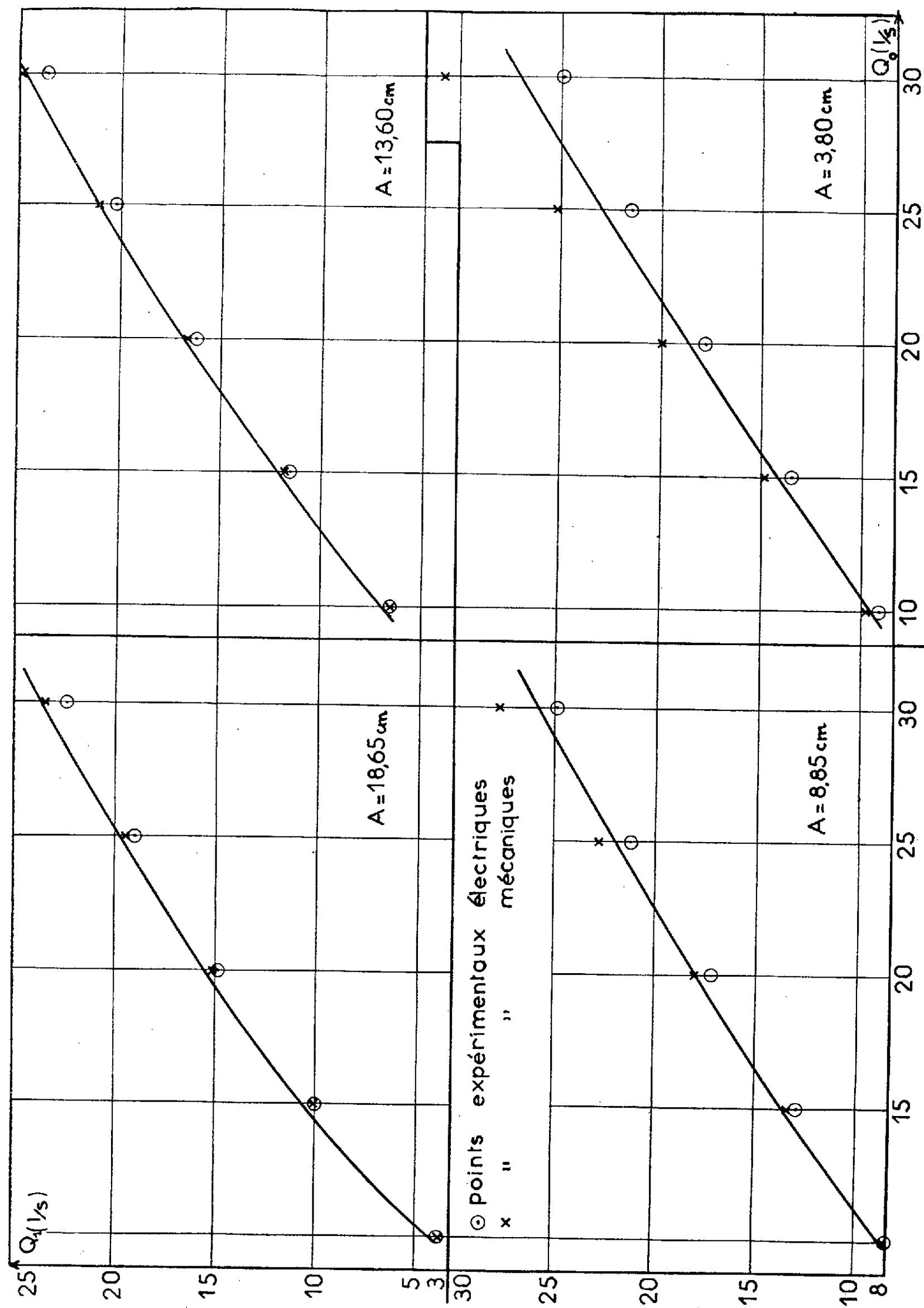
Le problème consistait à mesurer le débit déversant maximum qui s'écoule sur le seuil déversant de la cheminée à la suite d'une fermeture instantanée, le régime permanent initial correspondant à un débit de la conduite égal à  $Q_0$ . Nous avons comparé ce débit déversant maximum  $Q_m$  au débit  $Q_1$  qui arrive dans la cheminée par le canal d'amenée à l'instant  $t_1$  où le niveau d'eau atteint le seuil déversant, dans la première montée consécutive à la fermeture instantanée.

Nous avons au préalable étalonné le déversoir de la cheminée au moyen d'une pointe de mesure située dans la même position que la jauge à fils.

Nos expériences ont été faites pour quatre valeurs différentes de la hauteur de seuil  $A$  au-dessus du niveau statique ( $A = 3,8, 8,85, 13,6, 18,65$  cm).

Nous avons tracé (fig. 1 à 4) les courbes donnant  $Q_1$  en fonction de  $Q_0$  pour chacune de ces hauteurs de seuil et, d'autre part, nous avons figuré les points correspondant aux mesures expérimentales effectuées d'une

part, au moyen du système à flotteur, d'autre part avec l'enregistreur électrique.



L'examen de cette figure montre que les débits indiqués par l'appareil à flotteur sont toujours supérieurs à ceux que fournit le système électrique; on remarque également que si les mesures électriques conduisent à des points systématiquement placés au-dessous de la courbe donnant les valeurs de  $Q_1$ , il n'en est pas de même pour les mesures faites au moyen du flotteur.

Il résulte de cette dernière remarque qu'une erreur entache les mesures effectuées avec le flotteur. En effet, le débit qui arrive dans la chambre d'équilibre à la suite d'une manœuvre de fermeture instantanée, pendant la première montée du plan d'eau, est une fonction décroissante du temps : le débit  $Q_1$  débouchant du canal d'amenée à l'instant  $t_1$  où commence le déversement est forcément supérieur au débit maximum déversant puisque celui-ci correspond à un débit qui arrive dans la chambre d'équilibre postérieurement à l'instant  $t_1$ .

L'erreur introduite par le flotteur peut s'expliquer par un effet d'inertie et surtout par la présence d'une intumescence dans la partie centrale de la cheminée : ces deux éléments agissent dans le même sens et produisent un effet d'autant plus accentué que le seuil déversant est plus bas, comme il résulte de l'examen des courbes.

Ce phénomène d'intumescence se produit très souvent dans les cheminées d'équilibre, tout particulièrement dans le cas des cheminées à étranglement et l'emploi d'un flotteur axial risque alors d'introduire certaines erreurs.

Les mesures électriques sont au contraire à l'abri de toute critique, du fait que la position de la jauge correspond à celle de la pointe d'étalement du déversoir et que les phénomènes de capillarité sont absolument négligeables comme nous avons pu nous en rendre compte.

(\*) Séance du 27 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) J. NOUGARO, G. GIRALT et J. DAT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 30.

RADIOASTRONOMIE. — *Étude de la scintillation du Soleil observée sur la longueur d'onde de 3,2 cm.* Note (\*) de M. ILYA KAZÈS, présentée par M. André Danjon.

L'étude des scintillations du Soleil sur 3,2 cm de longueur d'onde montre une variation de leurs caractéristiques avec la distance zénithale. On discute aussi le rôle de l'activité solaire et l'influence de la longueur d'onde ainsi qu'un effet de scintillation angulaire.

Nous avons signalé dans une Note précédente (<sup>1</sup>) que le rayonnement du Soleil sur 3,2 cm de longueur d'onde présente des fluctuations d'inten-

sité probablement d'origine atmosphérique. Ces scintillations se traduisent par des variations positives et négatives du niveau moyen enregistré, dont les amplitudes augmentent généralement quand diminue la hauteur du Soleil au-dessus de l'horizon.

A partir des observations effectuées à Paris avec un seul récepteur, il était difficile d'exclure absolument la possibilité qu'une partie au moins de ces fluctuations ne soit due à des interférences entre l'onde directe en provenance du Soleil et des ondes réfléchies sur des obstacles plus ou moins proches. Des observations effectuées à Nançay avec deux récepteurs placés à des distances variables l'un de l'autre ont apporté la preuve que ces scintillations sont d'origine atmosphérique : en effet, tant que la distance entre récepteurs est inférieure à une cinquantaine de mètres, les fluctuations présentées par les deux enregistrements sont pratiquement identiques bien que les hauteurs au-dessus du sol des aériens utilisés puissent différer d'une centaine de longueurs d'onde.

1. *Aspect des scintillations.* — L'aspect des scintillations observées peut différer beaucoup d'un jour à l'autre. Certains enregistrements classés « réguliers » présentent au cours de la journée une continuité suffisante de leurs propriétés pour se prêter à une étude plus complète que les autres : en particulier, on peut y déceler une pseudo-période. La figure (1a) représente un enregistrement régulier du type le plus commun avec une pseudo-période de l'ordre de la demi-minute. Les variations rapides comme celles de la figure (1b), (1c) sont beaucoup plus rares. On observe aussi parfois une période nettement plus grande, de l'ordre de plusieurs minutes, qui peut se superposer à la précédente.

D'une façon générale, la pseudo-période  $T$  croît avec la distance zénithale  $z$ . Pour des enregistrements réguliers, on trouve une variation linéaire de  $T$  avec  $(\sec z)^{1/2}$  (fig. 2).

L'amplitude  $A$  des fluctuations croît aussi avec la distance zénithale. Plus précisément, on trouve que la valeur quadratique moyenne  $\bar{A}^2$  calculée pour un grand nombre d'enregistrements varie linéairement avec  $\sec z$  (fig. 3).

Il en résulte que, lorsque la hauteur du Soleil au-dessus de l'horizon dépasse une quinzaine de degrés, les scintillations se confondent souvent avec le bruit propre du récepteur et ne se prêtent pas à une étude systématique.

2. *Relation avec l'activité solaire.* — Il existe une relation certaine entre l'amplitude et l'aspect des scintillations d'une part et l'activité solaire d'autre part. L'amplitude des scintillations croît avec l'intensité des centres d'émission radioélectrique localisés sur la surface du disque et les scintillations peuvent disparaître quand le Soleil est dépourvu de centres actifs. On sait que les centres d'émission radioélectrique solaires ont,



sur 3 cm de longueur d'onde, un diamètre de l'ordre de quelques minutes <sup>(2)</sup>. On peut en conclure que le mécanisme qui produit les scintillations n'agit que pour des sources de diamètre apparent nettement inférieur à celui du Soleil; on a pu observer, ce qui confirme cette conclusion, que le spectre des scintillations s'enrichit beaucoup lorsque la source d'émission a au contraire un diamètre apparent plus faible que celui des centres usuels. La figure (1 c) qui illustre ce phénomène, représente l'allure d'un enregistrement obtenu le 26 décembre 1956 pendant l'apparition sur le Soleil

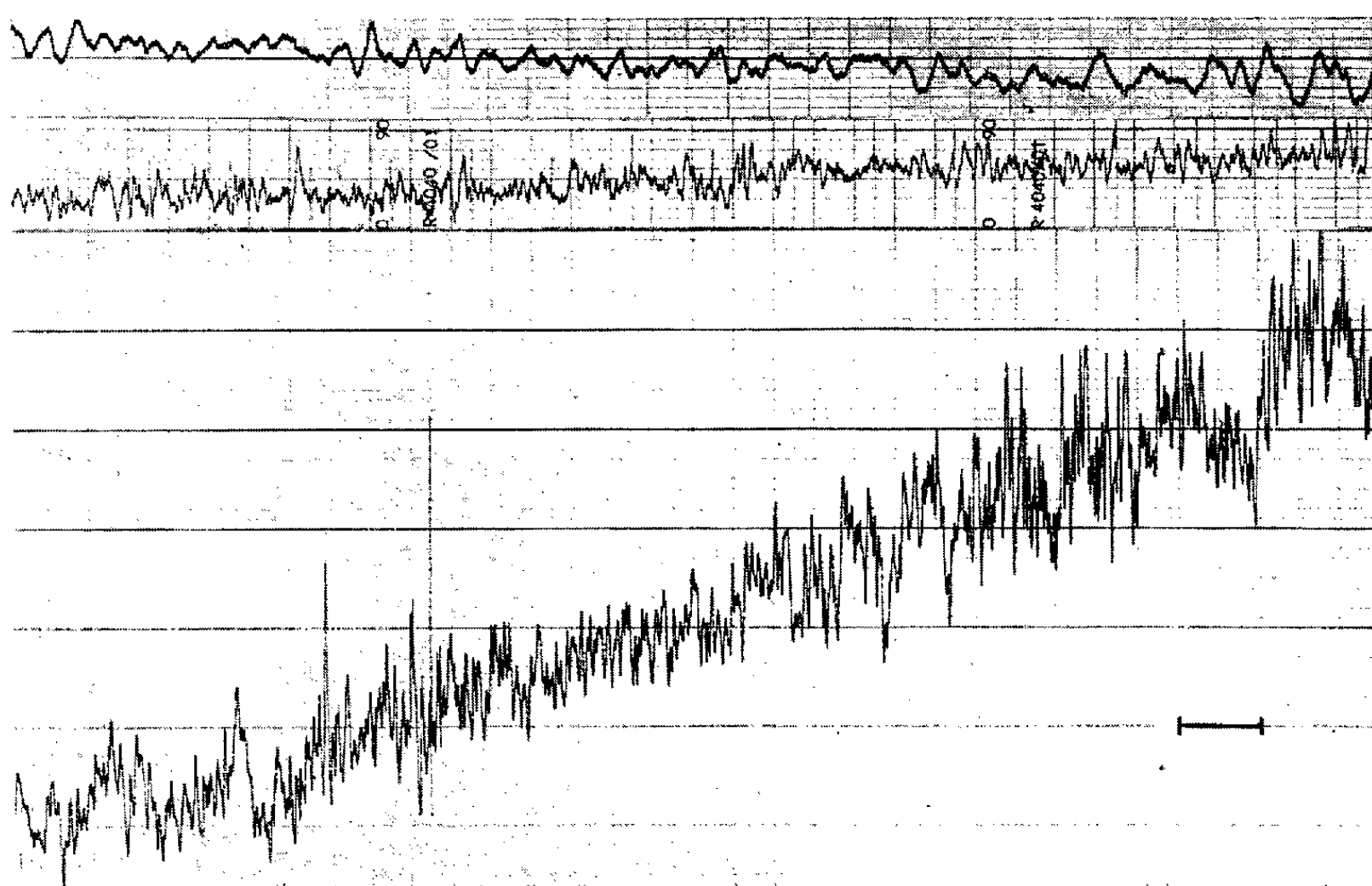


Fig. 1. — De haut en bas : a, lever du 5 décembre 1956; b, lever du 26 janvier 1957; c, coucher du 26 décembre 1956.

Hauteur du Soleil comprise entre 5 et 10°.

Le segment horizontal correspond à une minute du temps qui croît de droite à gauche.

d'un sursaut dont le diamètre mesuré simultanément par une méthode interférométrique a été trouvé au plus égal à 2'; avant et après le sursaut, les scintillations avaient l'aspect usuel de la figure (1 a).

3. *Influence de la longueur d'onde.* — Nous avons effectué des mesures simultanées de scintillations sur les longueurs d'onde de 3,2 et 34 cm. Bien qu'il n'existe aucune corrélation de détail entre les enregistrements obtenus sur les deux longueurs d'onde, l'allure générale des scintillations observées est la même, et leurs amplitudes relatives sont comparables. Si ces scintillations étaient dues à des fluctuations de la densité électronique de l'ionosphère, on devrait leur trouver une amplitude fortement croissante avec la longueur d'onde, et ceci d'autant plus que les sources d'émission localisées sur le Soleil ont une intensité qui croît en général avec

la longueur d'onde alors que leur diamètre en est sensiblement indépendant <sup>(3)</sup>. Ces résultats suggèrent que les scintillations observées sur 3,2 cm prennent leur origine dans la basse atmosphère.

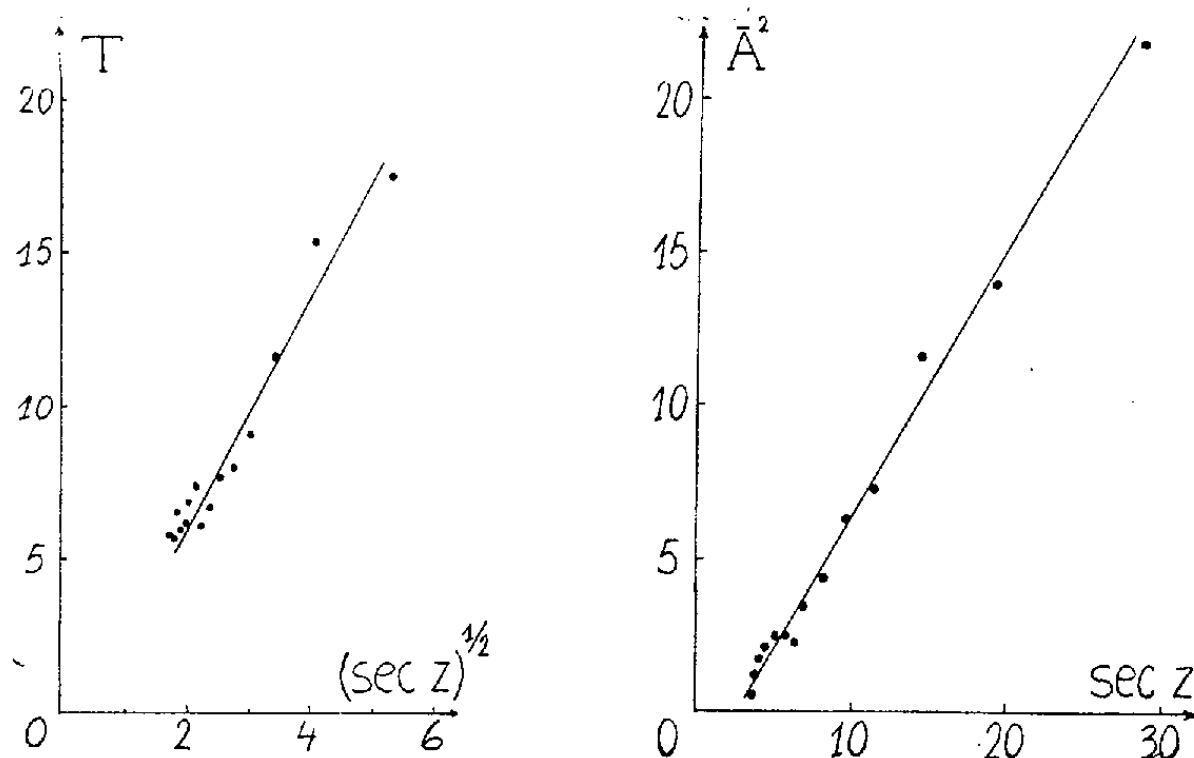


Fig. 2. — Les périodes T sont exprimées en secondes.

Fig. 3. — L'amplitude A est exprimée en centièmes du rayonnement total du Soleil.

4. *Scintillations angulaires.* — On a cherché à mettre en évidence un effet de scintillation angulaire en laissant défiler le Soleil devant l'antenne et en mesurant la largeur à demi-puissance du diagramme de réception obtenu. Ces observations font apparaître des fluctuations faibles mais significatives de la largeur apparente du Soleil. Ces fluctuations croissent avec la distance zénithale et peuvent atteindre quelques minutes. Des résultats obtenus par M. R. KUNDU avec un interféromètre <sup>(2)</sup> mieux adapté que notre antenne pour ce genre de mesure ont confirmé l'ordre de grandeur des scintillations angulaires que nous avons observées.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

<sup>(1)</sup> I. KAZÈS et J. L. STEINBERG, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 493.

<sup>(2)</sup> I. ALON, M. R. KUNDU et J. L. STEINBERG, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1726.

<sup>(3)</sup> W. N. CHRISTIANSEN et J. A. WARBURTON, *Aust. J. Phys.*, 6, 1953, p. 190.

(Observatoire de Paris.)

#### ASTROPHYSIQUE. — Révision de la théorie des courbes de croissance.

Note (\*) de M. JEAN-CLAUDE PECKER, présentée par M. André Danjon.

L'existence des écarts à l'équilibre thermodynamique conduit à une modification de la théorie des fonctions de poids et à des changements numériques importants dans les données (températures, abondances, turbulence) déduites des courbes de croissance.

Nous avons vu, dans une Note précédente <sup>(1)</sup>, que l'écart à l'équilibre thermodynamique local (E. T. L.) peut être important, même dans les couches profondes de la photosphère. Sans vouloir ici entrer dans l'interprétation des mesures, on peut dire que tout se passe comme si, dans la formation des raies spectrales envisagées, la fonction-source s'écrivait

$$S_{\lambda}(\tau) = B_{\lambda}[T_{\text{exc}}(\tau)].$$

où  $B_{\lambda}$  désigne la fonction de Planck, et où  $T_{\text{exc}}(\tau)$  est déterminé comme indiqué dans notre précédente Note.

Dans ces conditions, la théorie de la largeur équivalente des raies doit être transformée. A la fonction de poids classique :

$$g_{\text{cl}} = \frac{\int_{\tau}^{\infty} B_{\lambda}(T_e) e^{-\tau} d\tau - B_{\lambda}(T_e) e^{-\tau}}{\int_0^{\infty} B_{\lambda}(T_e) e^{-\tau} d\tau}$$

doit être substituée la fonction de poids réelle :

$$g = \frac{\int_{\tau}^{\infty} B_{\lambda}(T_e) e^{-\tau} d\tau - B_{\lambda}(T_{\text{exc}}) e^{-\tau}}{\int_0^{\infty} B_{\lambda}(T_e) e^{-\tau} d\tau}.$$

Remarquons tout d'abord que, alors que  $g_{\text{cl}}$  s'annule si  $dB/d\tau = 0$  (la présence de raies d'absorption est alors due à l'existence d'un gradient de température), il n'en est plus de même pour  $g$  : la formation même des raies est due pour une large mesure aux écarts à l'E. T. L.

Il résulte de ce qui précède que l'expression de la largeur équivalente est modifiée :

$$\frac{W}{\lambda} = \text{const.} \int_0^{\infty} g(\tau) \psi(x, a) b(\tau) d\tau \quad [\text{voir par exemple Pecker (2)}].$$

Par suite, les courbes de croissance théoriques sont modifiées. Puisque  $g$  est inférieur à  $g_{\text{cl}}$  (ou  $T_{\text{exc}}$  supérieur à  $T_e$ ), le palier des courbes de croissance est abaissé d'une quantité égale à la valeur moyenne dans l'atmosphère de  $\log(g/g_{\text{cl}}) = \Delta \log g$ . Le fait important est qu'il ne faut pas s'attendre à un même palier pour les différents multiplets. Les multiplets issus des niveaux les moins excités ont des paliers plus bas. Dans le cas solaire, la différence entre les paliers extrêmes peut atteindre environ 0,4 (en logarithmes décimaux). La figure 1 reproduit trois courbes de croissance théoriques obtenues pour les multiplets  $a$ ,  $e$ ,  $g$  [voir <sup>(1)</sup>] du titane.

Ces remarques conduisent à une révision complète de l'emploi des courbes de croissance. En effet, il ne faut pas s'acharner, comme on l'a fait, à faire

coïncider les petites portions de la courbe de croissance avec la courbe moyenne. Les seules portions de courbe qui doivent coïncider sont les parties rectilignes (raies faibles) des courbes de croissance relatives aux différents multiplets. On voit sur la figure 2 comment il faut faire glisser les différentes parties de la courbe de croissance correspondant aux différents multiplets (2B), et quelle erreur on peut commettre si l'on veut à tout prix forcer la coïncidence (2A).

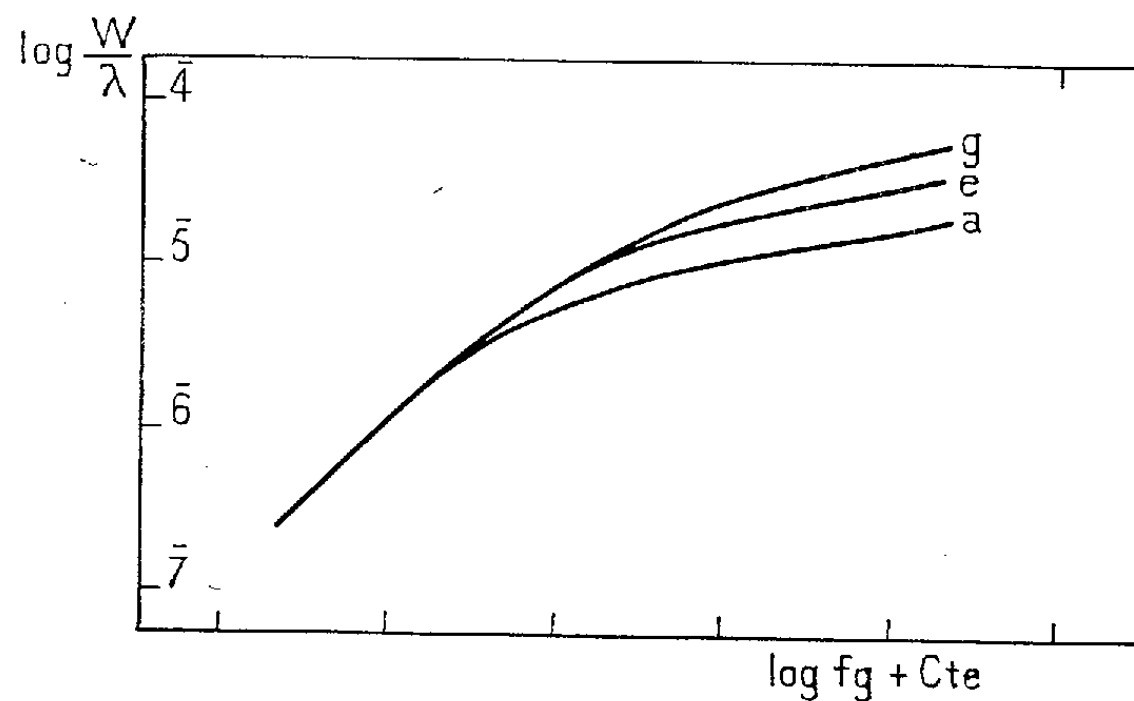


Fig. 1.

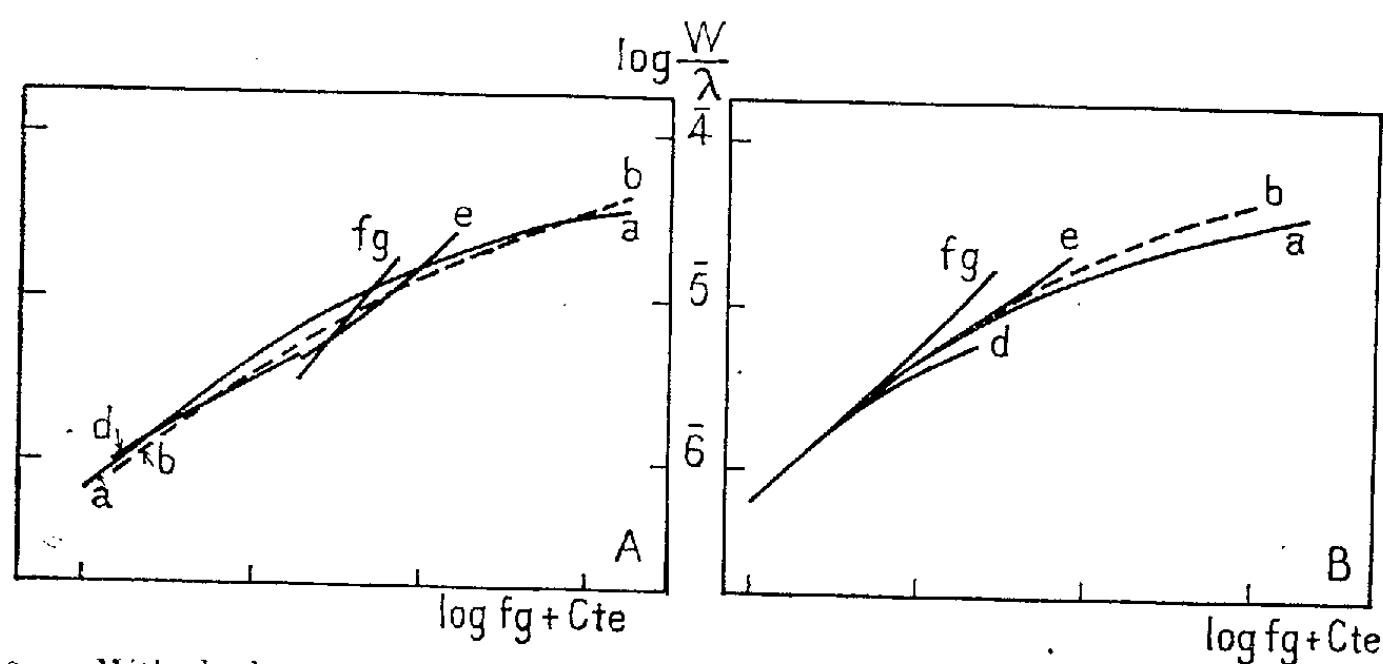


Fig. 2. — Méthode de construction des courbes empiriques de croissance; A, classique, B, révisée.

La détermination des températures d'excitation, qui définissent la population moyenne des niveaux atomiques dans l'atmosphère, se déduit de ces glissements. Cette méthode, qui constitue une analyse de l'atmosphère solaire dans son ensemble, est évidemment moins précise que la méthode proposée dans la Note précédente; mais elle est libérée de toute hypothèse, notamment de celles sur l'abondance, ou le modèle, qui sont nécessaires au calcul de la relation entre  $\tau_{\text{raie}}$  et  $\tau_{\text{continu}}$ . L'accord entre les deux méthodes est donc un test de succès. La figure 3 montre que les résultats sont effectivement fort cohérents; tout au plus peut-on dire que notre méthode (<sup>1</sup>) conduit à une légère sous-esti-

mation de l'écart à l'E. T. L., probablement en raison d'une abondance de titane un peu faible dans nos calculs de première approximation.

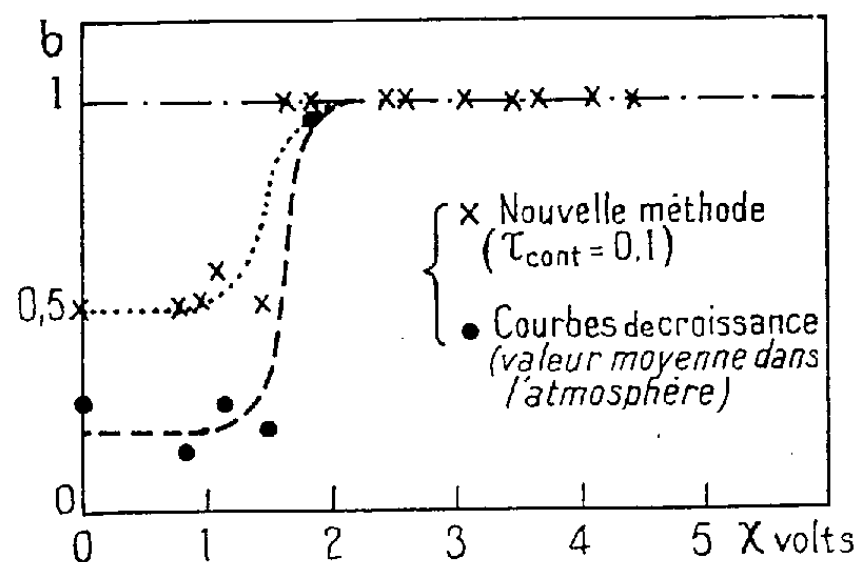


Fig. 3. — Le paramètre  $b$  représente le rapport de la population réelle du niveau à sa population boltzmannienne pour la température électronique  $T_e$ .

Une autre conséquence de ces remarques est la possibilité de préciser les vitesses dites « turbulentes ». Dans le cas étudié du titane, la comparaison entre les courbes théoriques et empiriques conduit aux valeurs suivantes :

	$v_{\text{turb.}}$
Multiplets $a$ .....	2,4 km/s
» $e$ .....	2,4 »
» $g$ .....	3,6 »

Ces valeurs sont plus élevées que les valeurs obtenues précédemment par d'autres auteurs; par ailleurs, elles ne confirment pas la variation de  $v_{\text{turb}}$  qu'avait trouvée H. Van Regemorter <sup>(3)</sup> par application de la méthode de Struve et Huang. Il ne faudrait pas cependant accorder trop d'importance aux résultats numériques, en raison des effets possibles des hétérogénéités de la photosphère, effets dont il n'a pas été possible de tenir compte dans cette étude. Ce qui semble par contre établi sans conteste, c'est d'une part que les courbes empiriques de croissance doivent être construites avec soin, *sans forcer la coïncidence entre les courbes obtenues à partir des différents multiplets*; et que d'autre part, l'effet des écarts à l'E. T. L., variables d'un multiplet à l'autre, change notablement l'interprétation des courbes empiriques de croissance, en vue de la détermination des *températures d'excitation*, des *abondances*, et des *vitesses « turbulentes »*, dans la photosphère des étoiles, comme dans celle du Soleil.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 499.

<sup>(2)</sup> *Ann. Astr.*, 14, 1951, p. 123.

<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1536.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Méthode d'approximation à convergence rapide pour les fonctions d'onde de l'oscillateur anharmonique.* Note de M. JEAN RUAMPS, transmise par M. Jean Cabannes.

Le principe de la méthode décrite consiste à chercher une représentation paramétrique de  $\psi_\nu(x)$  sous la forme  $\psi_\nu = f(X) \varphi_\nu(X)$ ,  $x = x(X)$  où  $\varphi_\nu(X)$  est la fonction d'onde non perturbée et  $f(X)$  et  $x(X)$  sont des séries entières par rapport au paramètre  $\lambda$  dont dépend la perturbation. Des applications à d'autres problèmes sont possibles.

Soit  $r$  la distance internucléaire d'une molécule diatomique;  $r_e$  sa valeur à l'équilibre. En prenant  $hc\omega_e/2$  comme unité d'énergie,  $[1/(2\pi)\sqrt{h/\mu c\omega_e}]$  comme unité de longueur et en développant l'énergie potentielle  $U$  en série par rapport à  $x = r - r_e$ , l'équation de Schrödinger de l'oscillateur anharmonique peut s'écrire

$$(1) \quad -\psi''(x) + (U(x) - E)\psi(x) = 0,$$

avec

$$U(x) = x^2(1 + \lambda a_1 x + \lambda^2 a_2 x^2 + \dots).$$

On relie facilement les coefficients  $\lambda a_1$  et  $\lambda^2 a_2$  aux constantes spectroscopiques par

$$(2) \quad \lambda a_1 = -\left(\sqrt{\frac{2B_e}{\omega_e}} + \frac{\alpha_e}{3B_e} \sqrt{\frac{\omega_e}{2B_e}}\right),$$

$$(2') \quad \lambda^2 a_2 = \frac{5}{4} \lambda^2 a_1^2 - \frac{4}{3} x_e.$$

Soit  $\varphi_\nu(X)$  la fonction d'onde correspondant au niveau d'énergie  $\nu = 2v + 1$  de l'oscillateur harmonique d'équation

$$(3) \quad -\varphi''_\nu(X) + [A(X) - \nu]\varphi_\nu(X) = 0, \quad \text{avec } A(X) = X^2.$$

La ressemblance entre les fonctions d'onde harmonique  $\varphi_\nu$  et anharmonique  $\psi_\nu$ , de même nombre quantique  $\nu$  suggère une représentation apparentée à celles de Lighthill (<sup>4</sup>), ayant l'une des formes

$$\text{I} \left\{ \begin{array}{l} \psi_\nu = f(X) \varphi_\nu(X), \\ x = x(X) \end{array} \right. \quad \text{ou} \quad \text{II} \left\{ \begin{array}{l} \psi_\nu = g(x) \varphi_\nu(X), \\ X = X(x). \end{array} \right.$$

Traisons par exemple le cas I. L'équation de Schrödinger (1), après le remplacement de  $\varphi''(X)$  par sa valeur tirée de (3), se transforme en

$$\varphi'_\nu \left[ -\frac{2f'}{x'^2} + f \frac{x''}{x'^3} \right] + \varphi_\nu \left[ -\frac{f''}{x'^2} + f' \frac{x''}{x'^3} + (U(x) - E_\nu)f - (A(X) - \nu) \frac{f}{x'^2} \right] = 0.$$

Nous avons deux fonctions  $f(X)$  et  $x(X)$  à déterminer; nous pouvons donc

nous imposer une condition supplémentaire et nous débarrasser de  $\varphi_v$  et  $\varphi'_v$  en annulant leurs coefficients. L'annulation du second donne, à un facteur arbitraire près

$$(4) \quad f = \sqrt{x'}.$$

Le remplacement de  $f$  par  $\sqrt{x'}$  dans l'équation qu'on obtient en annulant le coefficient de  $\varphi_v$  donne alors

$$(5) \quad -\frac{1}{2}x'''x' + \frac{3}{4}x''^2 - x'^2(A(X) - w) + x'^4(U(x) - E_v) = 0.$$

Mettons la fonction  $x(X)$  et la valeur propre  $E$  sous forme de séries entières en  $\lambda$ ,

$$x = X + \lambda \delta_1(X) + \lambda^2 \delta_2(X) + \dots, \\ E_v = w + \lambda e_1 + \lambda^2 e_2 + \dots$$

Après substitution dans (5) et développement en série par rapport à  $\lambda$ , nous pouvons annuler chacun des termes de ce développement. Nous inspirant de la méthode de Sommerfeld, admettons que  $\delta_1(X)$  se réduise à un polynôme ainsi que la valeur propre  $e_1$ . Toutes les équations successives ont même forme,

$$-\frac{1}{2}\delta_n''' + 2(A(X) - w)\delta_n'' + A'(X)\delta_n' - e_n = P_n(X),$$

$P_n$  étant un polynôme en  $X$  dans lequel interviennent les divers  $\delta(X)$  jusqu'à  $\delta_{n-1}(X)$  inclus.

Posant  $\lambda = 1$ , remplaçant  $a_2$  par sa valeur donnée par (2') et incorporant le facteur de normalisation  $N_v$  de  $\psi_v(x)$  dans  $f(X)$ , on trouve, en se limitant au deuxième ordre

$$(6) \quad \begin{cases} x(X) = X - \frac{a_1}{6}(X^2 + 2w) + \left[ (3x_e - a_1^2) \frac{X^3}{18} + \left( x_e + \frac{2}{9}a_1^2 \right) \frac{wX}{4} \right], \\ N_v f(X) = 1 - \frac{a_1}{6}X + \left[ \left( x_e - \frac{7}{18}a_1^2 \right) \frac{X^2}{4} - \left( 3x_e - \frac{2}{9}a_1^2 \right) \frac{w}{8} \right], \\ E_v = w - \frac{x_e}{2}w^2 + \frac{a_1^2}{4} - \frac{x_e}{2}. \end{cases}$$

Le calcul jusqu'au 3<sup>e</sup> ordre dans le cas particulier de l'oscillateur de Morse  $U(x) = (1/\beta^2)(1 - e^{-\beta x})^2$  donne des énergies  $E_v$  identiques à celles données par le calcul de perturbation classique. La valeur du terme du 1<sup>er</sup> ordre de  $x$  confirme l'évaluation récente de ce terme par R. Grandmontagne<sup>(1)</sup>.

Divers essais numériques ont montré la convergence extrêmement rapide de nos développements : par exemple, pour représenter avec des écarts négligeables les fonctions d'onde de Morse correspondant à  $v = 2$  et  $x_e = 0,03$ .

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2586.

(2) M. E. PILLOW, *Proc. Phys. Soc.*, 64, 1951, p. 772.

(3) D. R. BATES, *Mon. Not. R. Astr. Soc.*, 112, 1952, p. 614.

(4) *Phil. Mag.*, 7, 1949, p. 1179.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Réalisation d'un traceur automatique d'équipotentiels de formes quelconques.* Note (\*) de MM. **EDMOND GUDEFIN** et **ROBERT HAUG**, transmise par M. René de Mallemann.

Après avoir rappelé le principe des traceurs d'équipotentiels quasi rectilignes, on décrit un système permettant le tracé des lignes équipotentiels de forme quelconque par commutation du rôle des moteurs.

Les traceurs de lignes équipotentiels quasirectilignes sont classiques : un moteur entraîne la sonde à vitesse constante dans une direction (balayage); un autre moteur, asservi, maintient la sonde sur la ligne équipotentielle en l'entraînant dans la direction perpendiculaire à la première <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>.

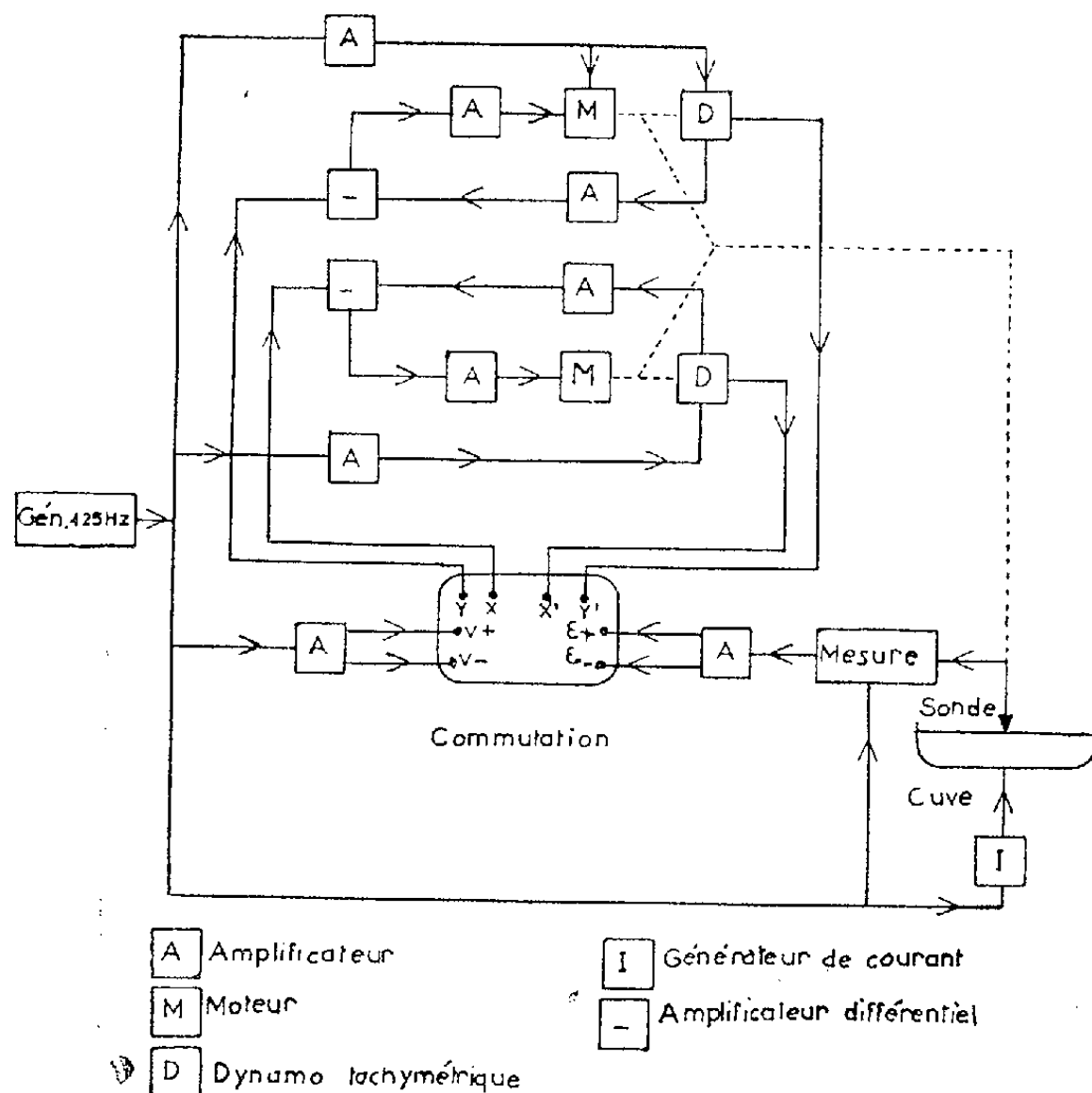


Fig. 1 Schéma d'ensemble

Lorsque l'angle de l'équipotentielle avec la direction de balayage devient supérieur à  $45^\circ$ , la vitesse d'asservissement devient plus grande que la vitesse de balayage et devrait être infinie pour un angle de  $90^\circ$ . Si l'on veut tracer des lignes équipotentiels de formes quelconques il faut donc commuter le rôle des moteurs <sup>(4)</sup>. Chaque moteur servira suivant le cas au balayage ou à l'asservissement et il y a intérêt à effectuer la commutation au moment où les deux vitesses sont égales pour que la vitesse asservie



soit toujours inférieure à la vitesse de balayage. Les vitesses de balayage étant constantes, l'hodographe du mouvement sera un carré pour une courbe fermée, une portion de carré pour une courbe ouverte.

Les moteurs utilisés sont des moteurs asynchrones diphasés alimentés sous 425 Hz comme la cuve.

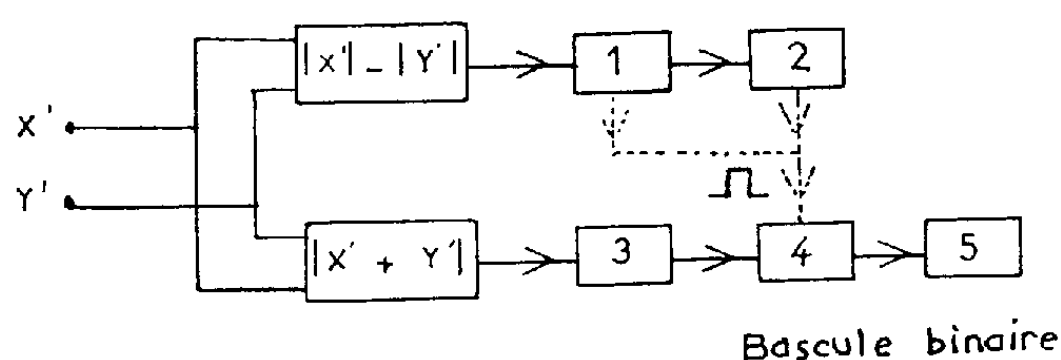


Fig 2 COMMANDE DE COMMUTATION

La comparaison des vitesses de balayage et d'asservissement nécessite une vitesse de balayage parfaitement constante. Celle-ci est obtenue par un servomécanisme de vitesse classique comparant la tension de sortie d'une dynamo tachymétrique à une tension de référence réglable fournie par le générateur à 425 Hz.

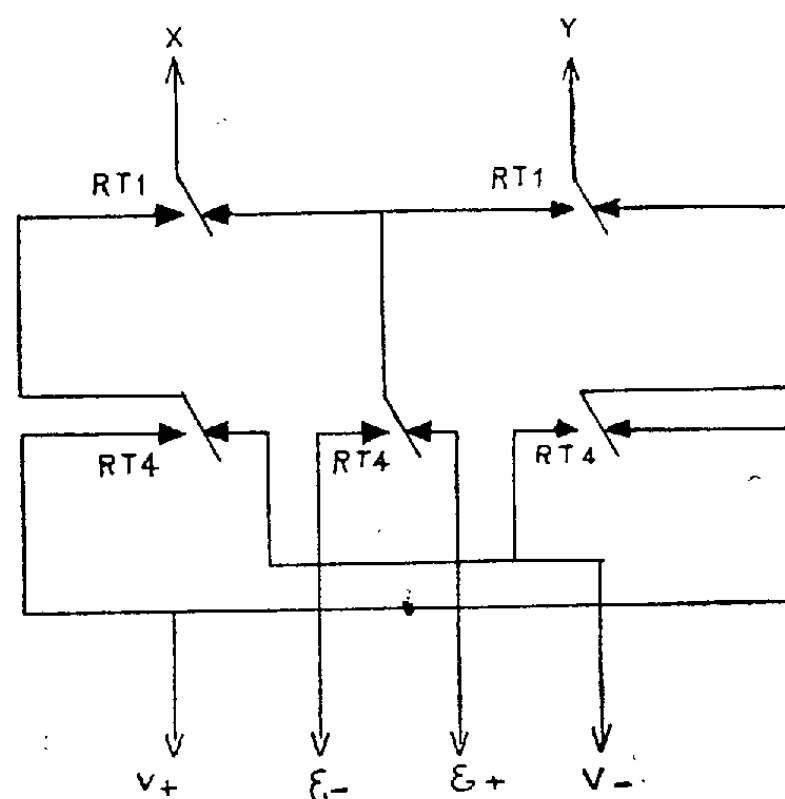


Fig 3 Commutation 425 Hz

La différence entre la tension de la sonde et celle du curseur du potentiomètre de mesure, amplifiée sélectivement, fournit la tension d'erreur. Cette tension est comparée à celle de la dynamo tachymétrique de la voie

asservi et commande le moteur asservi par une chaîne identique à celle de l'autre voie.

Pour commuter le rôle des moteurs, il suffira donc de permuter la tension d'erreur et la tension de référence à l'entrée des amplificateurs différentiels de chaque voie. La commutation est déterminée par la comparaison des vitesses en grandeur grâce à un système de redresseurs et de relais commandés par thyratrons. Si  $X'$  et  $Y'$  désignent les tensions fournies par les génératrices, on inverse le rôle des moteurs lorsque  $|X'| - |Y'|$  change de signe.

Mais on doit pouvoir parcourir totalement une équipotentielle fermée en conservant toujours un servomécanisme stable. Il faut pour cela inverser au moment de la permutation des moteurs, soit le signe de la vitesse de balayage, soit celui du gain de l'amplificateur d'asservissement.

On doit donc disposer de deux tensions de référence symétrique  $+V$  et  $-V$  et de deux tensions d'erreur symétriques  $+\varepsilon$  et  $-\varepsilon$ .

La valeur de l'expression  $|X' + Y'|$  nous indiquera quelle est la tension dont on doit changer le signe au moment de la commutation.

Soit  $\nu$  la tension de la génératrice de balayage. Si  $|X' + Y'| < \nu$ , les vitesses sont de signes opposés et on doit inverser la polarité de la tension de référence du balayage. Si  $|X' + Y'| > \nu$  les vitesses sont de même signe et on doit inverser la polarité de la tension d'erreur.

Cette commutation est réalisée avec des relais téléphoniques. Les relais (1) à réponse rapide et (2) temporisé fournissent une impulsion. Suivant sa position, le relai (3) bloque ou laisse passer l'impulsion qui commande une bascule binaire constituée par les relais (4) et (5). Les relais (1) et (4) commandent les inversions de polarité.

Un dispositif commandé par des contacts de fin de course permet de plus le tracé des équipotentielles ouvertes.

Le système ainsi réalisé permet le tracé de lignes équipotentielles dans un domaine où le champ ne varie pas dans de trop grandes limites (5 à 30 V/m). L'imprécision du servomécanisme ne dépasse pas 2 mm dans un champ moyen (10 V/m) au moment de la commutation. Un tracé dans les deux sens permet d'ailleurs par interpolation entre les deux courbes expérimentales de réduire considérablement l'erreur.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) MALAVARD, *Technique des analogies électriques. Techniques générales du laboratoire de Physique (C. N. R. S., 2, 1950, p. 230)*.

(<sup>2</sup>) MARVAUD, *Traceurs automatiques de trajectoires utilisant le bassin électrique (Thèse, Paris, 1953)*.

(<sup>3</sup>) G. LEHMANN et MOCH, *Archives originales du C. N. R. S.*, 280, 27 avril 1948.

(<sup>4</sup>) SCHMIDT HEINZ, *Elektrotechnik und Maschinenbau*, 69, n° 7, 1953, p. 156.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Note sur le calcul des moteurs monophasés à bobines-écrans.* Note (\*) de M. MICHEL POLOUJADOFF, présentée par M. Georges Darrieus.

Dans le cas du moteur non saturé à entrefer constant, il est possible de conduire le calcul d'une manière beaucoup plus simple que celles qui ont été proposées, en tenant compte de l'influence des harmoniques. On trouve facilement la répercussion, sur les caractéristiques externes, des modifications constructives.

*a. Description.* — Nous nous proposons d'étudier le moteur de la figure 1, constitué par un moteur monophasé à cage d'écureuil, à pôles entiers, dont le démarrage est rendu possible par deux bobines en court-circuit S et S' appelées bobines-écrans.

Soit  $\Phi_{13}$  le flux commun à la bobine-écran et au primaire qui ne passe pas par le rotor, et  $X_{13}$  la réactance mutuelle correspondante. Le calcul et l'expérience montrent qu'il existe, pour  $X_{13}$  une valeur optimum que l'on a réalisée au moyen de l'entrefer  $e$ .

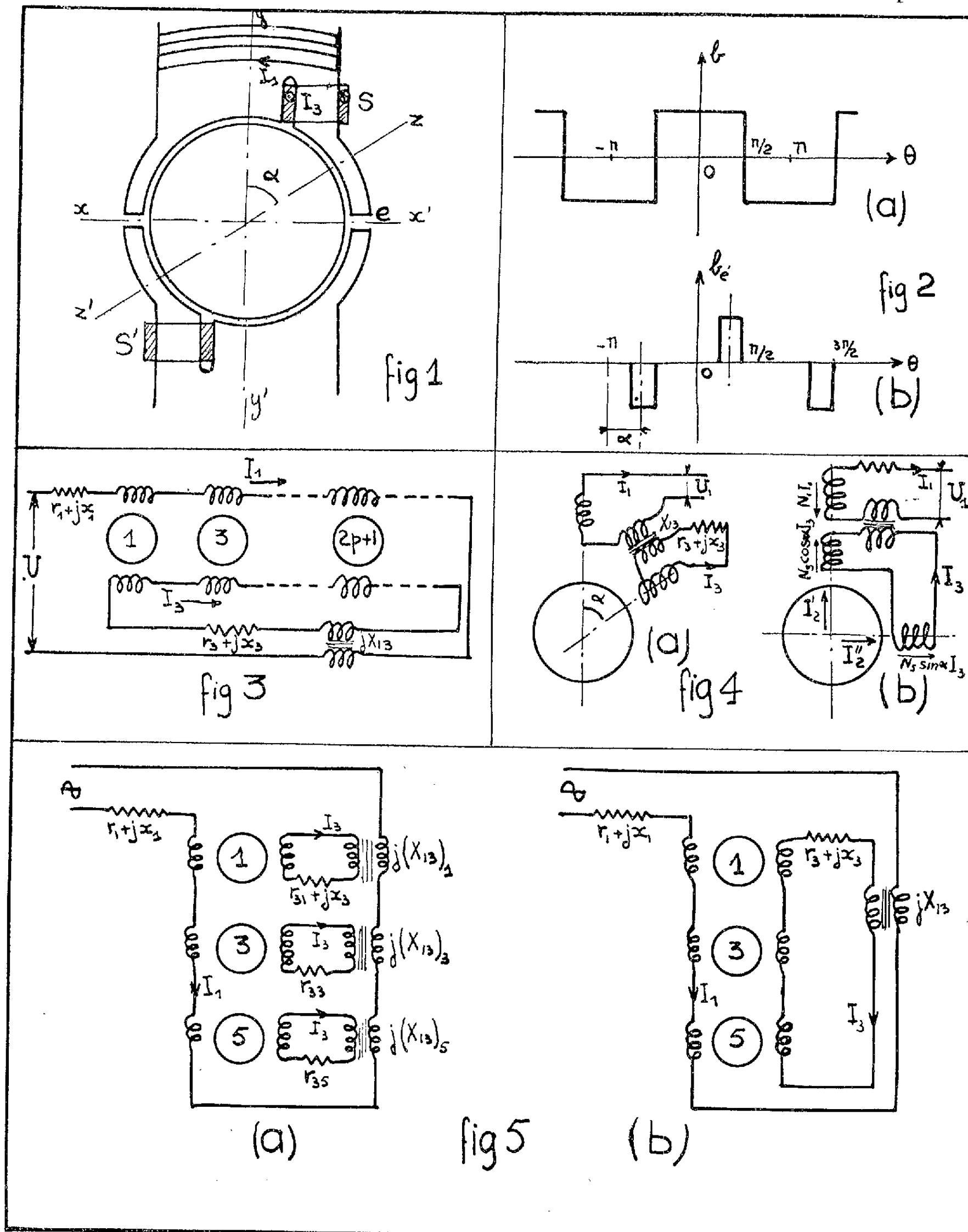
*b. Décomposition des enroulements.* — Supposons qu'il circule dans l'enroulement primaire, un courant  $I_1$ , tous les autres circuits étant supposés ouverts : on obtient, dans l'entrefer, une courbe de répartition du champ en crêteaux (fig. 2a). Cette courbe peut être considérée comme la superposition de courbes harmoniques sinusoïdales obtenues par décomposition en série de Fourier.

Imaginons alors un ensemble d'enroulements fictifs, placés en série, symétriques par rapport à  $yy'$ , et créant chacun l'une des courbes harmoniques précédentes. Par définition cet ensemble crée, dans l'entrefer, le même champ que l'enroulement réel. Réciproquement, on peut montrer qu'un champ variable quelconque induit, aux bornes de cet ensemble, la même f. é. m. qu'aux bornes de l'enroulement réel. Cet ensemble d'« enroulements harmoniques sinusoïdaux » est donc équivalent à l'enroulement réel. On peut, de la même manière décomposer les bobines en court-circuit en enroulements sinusoïdaux symétriques par rapport à  $zz'$  (fig. 2b).

Or, deux enroulements sinusoïdaux ne peuvent posséder de mutuelle inductance que s'ils sont de même polarité. D'autre part, une cage d'écureuil prend spontanément la polarité du stator. Il en résulte que le moteur réel est équivalent à une infinité de moteurs possédant des enroulements sinusoïdaux et connectés comme l'indique la figure 3, sur laquelle  $I_1$  et  $I_3$  représentent le courant primaire et le courant dans la bobine-écran ;  $r_3 + jx_3$  est l'impédance propre de la bobine-écran ramenée au primaire.

*c. Étude d'un moteur idéal.* — Supposons que l'on puisse remplacer, dans un moteur, les enroulements réels par les seuls enroulements correspondant à l'harmonique un. Un tel moteur est schématiquement représentable par la

figure 4 a. L'enroulement en court-circuit ( $N_s$  spires) peut être décomposé (fig. 4 b), en deux enroulements sinusoidaux possédant  $N_s \cos \alpha$  et  $N_s \sin \alpha$  spires.



Considérant alors, suivant la théorie du champ transversal, le rotor comme formé de deux enroulements sinusoidaux décalés de  $90^\circ$  électriques parcourus

par des courants  $I'_2$  et  $I''_2$ , on obtient un système de quatre équations à quatre inconnues  $I_1, I_3, I'_2, I''_2$ . La résolution pure et simple de ce système conduit à des résultats trop compliqués. Mais nous pouvons remarquer que les inconnues sont proportionnelles à la tension  $U_1$ . Si donc nous fixons une valeur arbitraire à l'une des inconnues (ou à une combinaison linéaire des inconnues) et si nous calculons les valeurs  $I_{1a}, I_{3a}, I'_{2a}, I''_{2a}$  et  $U_{1a}$  de  $I_1, I_3, I'_2, I''_2$  et  $U_1$  correspondant à la valeur arbitraire choisie, nous obtiendrons les solutions de notre système d'équations par

$$I_1 = I_{1a} \frac{U_1}{U_{1a}}, \quad I_3 = I_{3a} \frac{U_1}{U_{1a}}, \quad \dots$$

Cette méthode permet une étude particulièrement simple des répercussions sur le couple au démarrage et sur la consommation au synchronisme (voisine de la consommation en charge), des variations de  $r_3$  et de  $X_{13}$ . En effet, on peut se fixer le courant magnétisant suivant l'axe  $yy'$ , et tracer le diagramme vectoriel des tensions et des courants; lorsque  $r_3$  varie,  $X_{13}$  étant fixe, les divers points du diagramme décrivent des droites ou des cercles, ce qui permet une étude rapide des couples et des puissances, sans même avoir à faire d'hypothèse simplificatrice.

*d. Étude d'un moteur réel.* — Les travaux de Bojer [*Det Kgl Norske Videnskabers Selskabs Skrifter* (Bruns Bokhandel, Trondheim, Norvège), 1947, n° 5], ont montré que l'on peut se limiter aux trois ou quatre premiers moteurs de la série. Considérons donc un moteur réel caractérisé par des valeurs données de  $r_3 x_3$  et  $X_{13}$  et fonctionnant à une vitesse donnée. Nous pouvons tracer, pour cette vitesse, le diagramme, à  $r_3$  et  $X_{13}$  variables, des courants de trois moteurs harmoniques connectés comme l'indique la figure 5 *a*.

Cherchons alors, par tâtonnement, des valeurs  $r_{31} r_{33} r_{35}, (X_{13})_1 (X_{13})_3 (X_{13})_5$  telles que  $r_{31} + r_{33} + r_{35} = r_3 (X_{13})_1 + (X_{13})_3 + (X_{13})_5 = X_{13}$  et telles que, pour les trois moteurs, le rapport complexe de  $I_1$  et  $I_3$  soit le même. Alors, les figures 5 *a* et 5 *b* sont équivalentes. On peut donc calculer les courants et les couples.

Nous pouvons donc étudier un moteur à bobines écrans à l'aide de calculs assez simples. Le grand avantage de la méthode est que l'on peut évaluer l'influence d'une modification constructive, ou d'une correction, sans avoir à reprendre tous les calculs antérieurs.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

MAGNÉTISME. — *Étude par diffraction de neutrons à 4,2°K de la structure antiferromagnétique de  $\text{Cl}_2\text{Fe}$ .* Note (\*) de MM. **ANDRÉ HERPIN** et **PIERRE MÉRIEL**, présentée par M. Francis Perrin.

Étude de la structure magnétique du chlorure ferreux et ses modifications en présence d'un champ.

Le chlorure ferreux anhydre cristallise dans le système rhomboédrique (groupe de recouvrement  $D_{3d}^6$ ). La maille hexagonale correspondante a pour paramètres :

$$a = 3,58 \text{ \AA}, \quad c = 17,54 \text{ \AA}.$$

Les atomes de fer ont pour coordonnées :

$$(0, 0, 0), \quad \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right), \quad \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right),$$

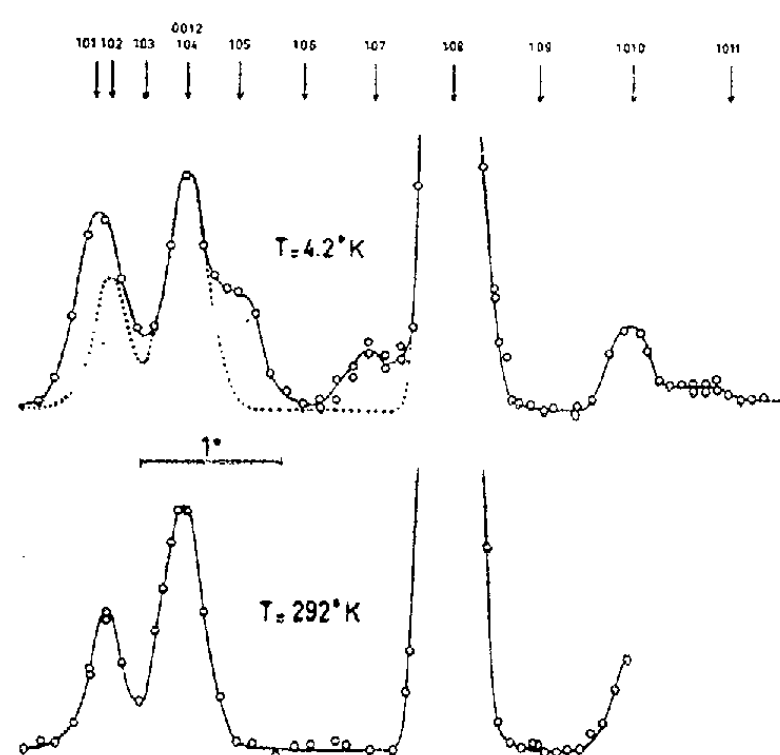
celles des atomes de chlore sont :

$$(0, 0, \pm u), \quad \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3} \pm u\right), \quad \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3} \pm u\right),$$

$u$  étant voisin de 0,25.

Ce composé est métamagnétique en dessous de  $24^\circ \text{ K}$  <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>. Une étude par diffraction de neutrons nous a permis de préciser la disposition des moments magnétiques des atomes de fer dans la structure antiferromagnétique et l'influence d'un champ sur cette disposition.

1. La figure 1 montre les spectres obtenus à  $4,2^\circ \text{ K}$  et à la température ordinaire. On constate qu'à  $4,2^\circ \text{ K}$  la première raie est notablement plus



Spectres de diffraction de neutrons de  $\text{FeCl}_2$ .

Fig. 1.

large et plus intense, et trois nouvelles raies apparaissent. Ces résultats s'interprètent en admettant que les atomes de fer contenus dans un plan réticulaire normal à l'axe  $c$  ont tous leurs moments parallèles entre eux, dans la direction de l'axe  $c$ , le sens des moments s'inversant d'un plan au plan suivant. Le paramètre  $c$  de la maille magnétique devient alors double de celui de la maille nucléaire. Les trois raies nouvelles qui appa-

raissent dans le spectre à 4,2° K sont dues uniquement à la diffraction magnétique. La première raie du spectre doit son élargissement et son accroissement d'intensité au fait qu'elle devient la superposition de deux raies très voisines, l'une nucléaire (la première raie du spectre à 292° K), l'autre magnétique <sup>(3)</sup>.

Les intensités des raies magnétiques ont été évaluées par différence entre les spectres obtenus aux deux températures. La figure 2 et le tableau I montrent l'accord entre les intensités mesurées et calculées. Les intensités

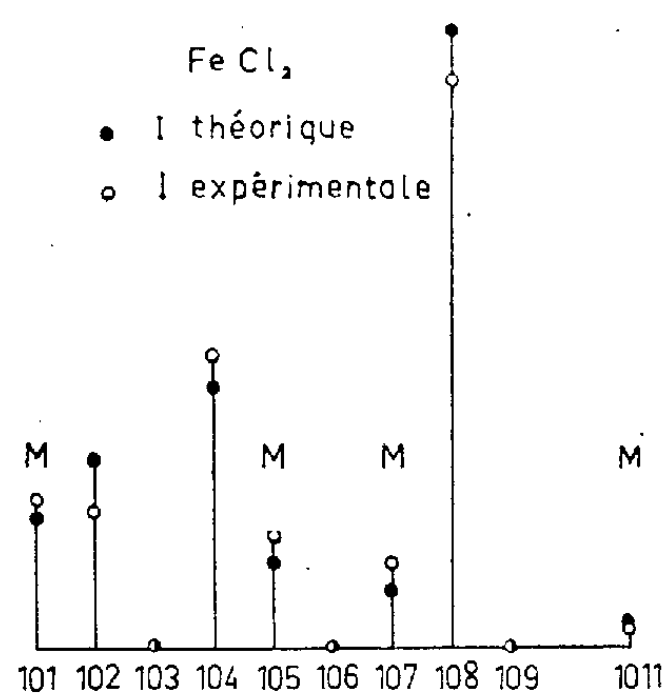


Fig. 2.

des raies magnétiques ont été calculées en prenant la valeur 2 pour le spin de  $\text{Fe}^{++}$ . La raie (1010), contaminée par la réflexion (111) de l'aluminium constituant le porte-échantillon n'a pas été prise en compte. Les intensités mesurées et calculées ont été normalisées par leur somme. Le facteur

$$R = \frac{\sum |I_{\text{mes}} - I_{\text{calc}}|}{\sum I_{\text{calc}}} \text{ vaut } 10,7 \ \%.$$

TABLEAU I.

Réflexion.	Nature.	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$
(101).....	Magnétique	247	217
(102).....	Nucléaire	227	311
(103).....	—	0	0
(0012).....	Nucléaires	481	430
(104).....			
(105).....	Magnétique	187	138
(106).....	—	0	0
(107).....	Magnétique	137	93
(108).....	Nucléaire	1939	2025
(109).....	—	0	0
(1010).....	Non mesurée	—	—
(1011).....	Magnétique	29	33

(Les réflexions sont indexées par rapport à la maille magnétique.)

2. Nous avons étudié l'influence d'un champ magnétique parallèle au vecteur de diffusion sur l'intensité de la raie (107). Nous avons également calculé cette variation en n'utilisant qu'une seule constante d'anisotropie  $K$  et en supposant, comme l'a fait L. Néel <sup>(2)</sup>, que  $K/nM^2 = 0,25$ ,  $n$  étant la constante de champ moléculaire et  $M$  l'aimantation. Sur la figure 3, on a

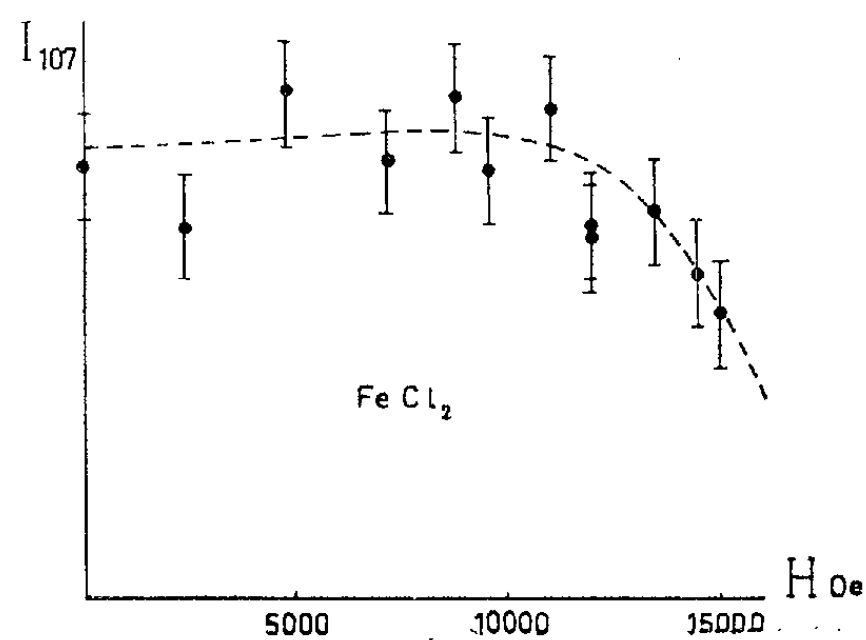


Fig. 3.

porté les points expérimentaux et, en tirets, la courbe théorique, le champ critique étant choisi égal à 8,5 kOe de façon à obtenir le meilleur accord. Cette valeur, certainement un peu faible, est de l'ordre de celle qu'on peut déduire des mesures magnétiques <sup>(1)</sup>.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

<sup>(1)</sup> STARR, BITTER et KAUFMANN, *Phys. Rev.*, **58**, 1940, p. 977.

<sup>(2)</sup> L. NÉEL, *X<sup>e</sup> Conseil Solvay*, 1954, p. 251, Stoops, Bruxelles, 1955.

<sup>(3)</sup> Nous avons appris que M. K. Wilkinson et J. W. Cable [*Bull. Am. Phys. Soc.*, (2), **1**, n° 4, 1956, p. 190] ont obtenu pour cette structure antiferromagnétique des résultats semblables aux nôtres. (Note ajoutée à la correction des épreuves.)

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Mesure du second moment de raies de résonance paramagnétique à fort rétrécissement d'échange*. Note (\*) de M. JACQUES HERVÉ, présentée par M. Louis de Broglie.

1. INTRODUCTION. — Dans une précédente Publication <sup>(1)</sup>, j'ai proposé une méthode nouvelle de mesure directe des moments en résonance paramagnétique. Son principe met en œuvre un spectrographe à balayage sinusoïdal; on fait l'analyse harmonique d'un signal synthétique : il est identique au signal naturel de résonance pendant les demi-périodes « aller » du balayage et à l'opposé de ce signal pendant les demi-périodes « retour »



(fig. 1). Le second moment (exprimé en termes de champ magnétique), est donné par la formule

$$(1) \quad \overline{(H - H_0)^2} = \frac{\Delta H^2}{4} \left( 1 - \frac{a_3}{a_1} \right),$$

où  $\Delta H$  est l'amplitude de balayage,  $a_1$  et  $a_3$  sont les composantes du signal synthétique respectivement à la fréquence de balayage et au triple de cette fréquence.

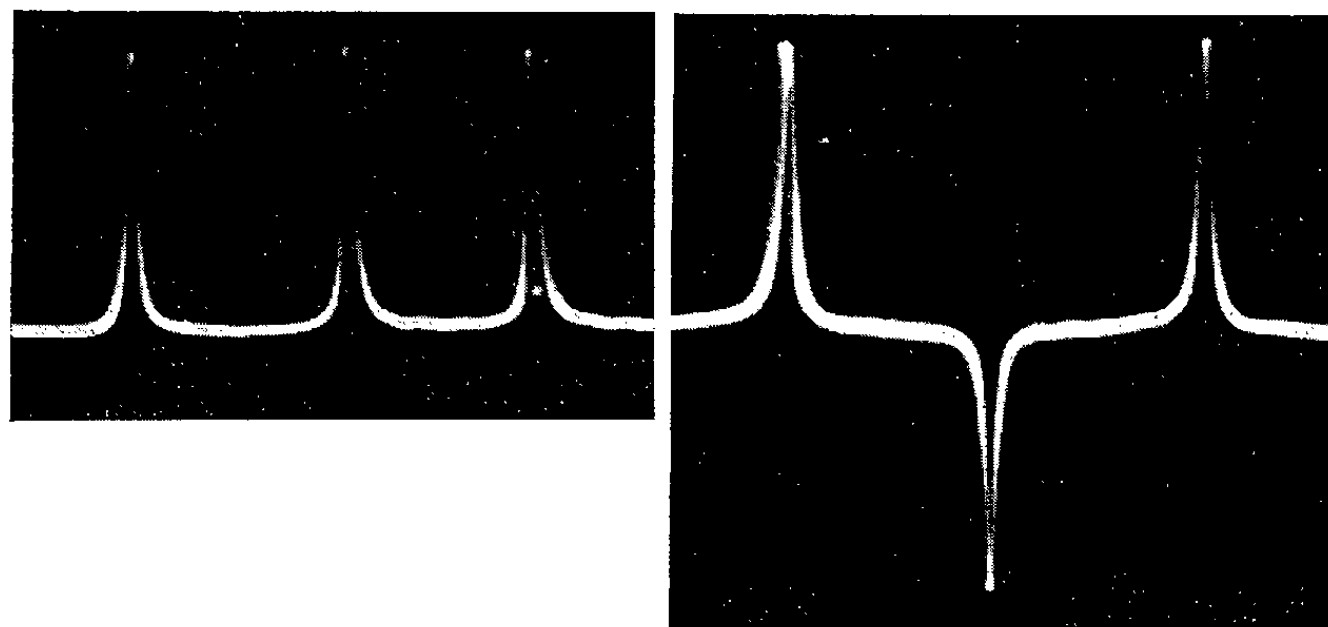


Fig. 1. — Signal naturel (à gauche) et signal synthétique (à droite), relevés à l'oscilloscope. Balayage linéaire en temps; durée totale, 0,03 s.

Je décris ici une réalisation de ce dispositif et j'indique les résultats qu'il m'a permis d'obtenir sur des raies fortement rétrécies par échange : celle du diphénylpicrylhydrazyl (DPPH) et celle d'un charbon de sucre.

2. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — 1° *Réalisation du signal synthétique.* — Le spectrographe, classique, opère dans la bande des 3 cm; le balayage est assuré par le secteur 50 c/s. Le signal de résonance naturel, après

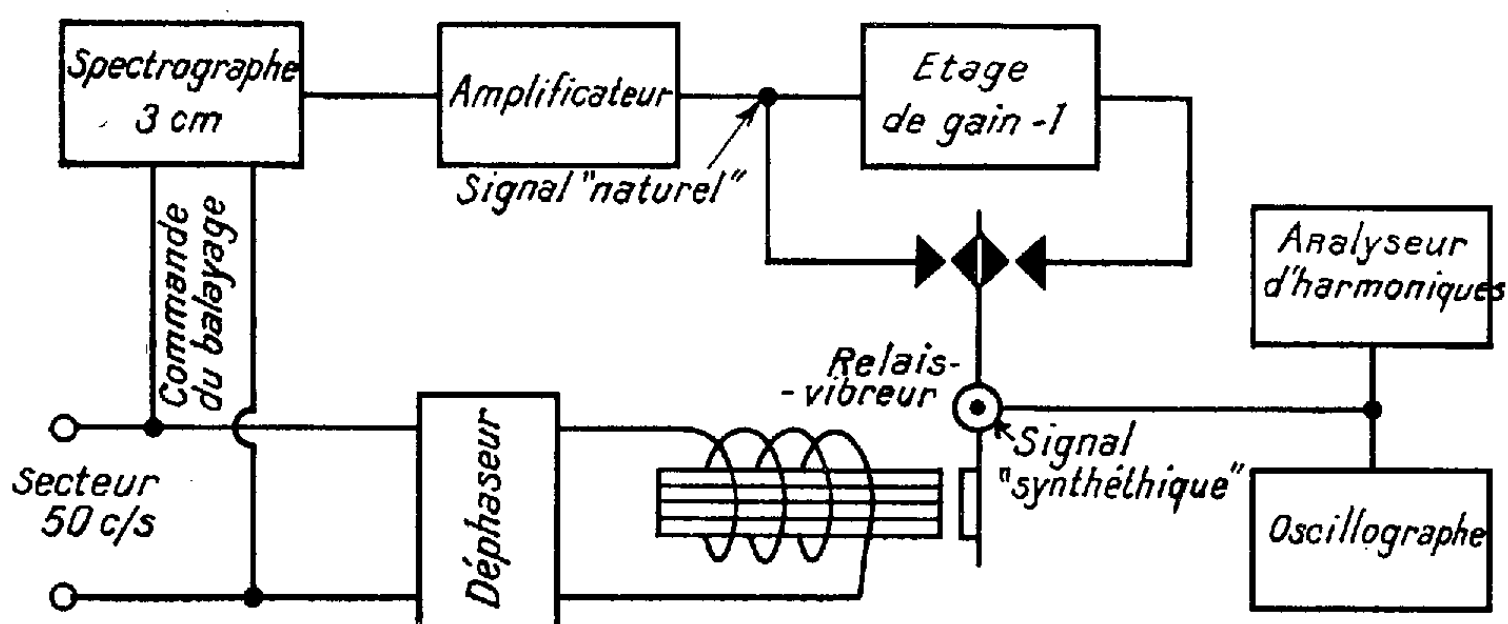


Fig. 2. — Dispositif expérimental.

amplification, passe dans un étage dont le gain est l'unité en valeur absolue et qui inverse le signe du signal (fig. 2). Un relais-vibreur, du type polarisé,

réalise le signal synthétique par commutation entre l'entrée et la sortie de l'étage de gain  $-1$ , suivant l'arrangement représenté figure 2. La figure 1 montre le signal obtenu.

2° *Mesure des composantes harmoniques.* — Elle est réalisée par un analyseur d'harmoniques de haute précision, General Radio n° 736-A.

3° *Mesure de l'amplitude de balayage.* — Elle doit être faite à l'intérieur de la cavité du spectrographe pour tenir compte de l'effet de blindage. On a employé à cet effet une bobine étalonnée de 6 mm de diamètre et 2 900 tours; on a vérifié l'exactitude en mesurant aussi la variation de champ magnétique continu nécessaire pour déplacer une raie de résonance paramagnétique d'un bord à l'autre du balayage.

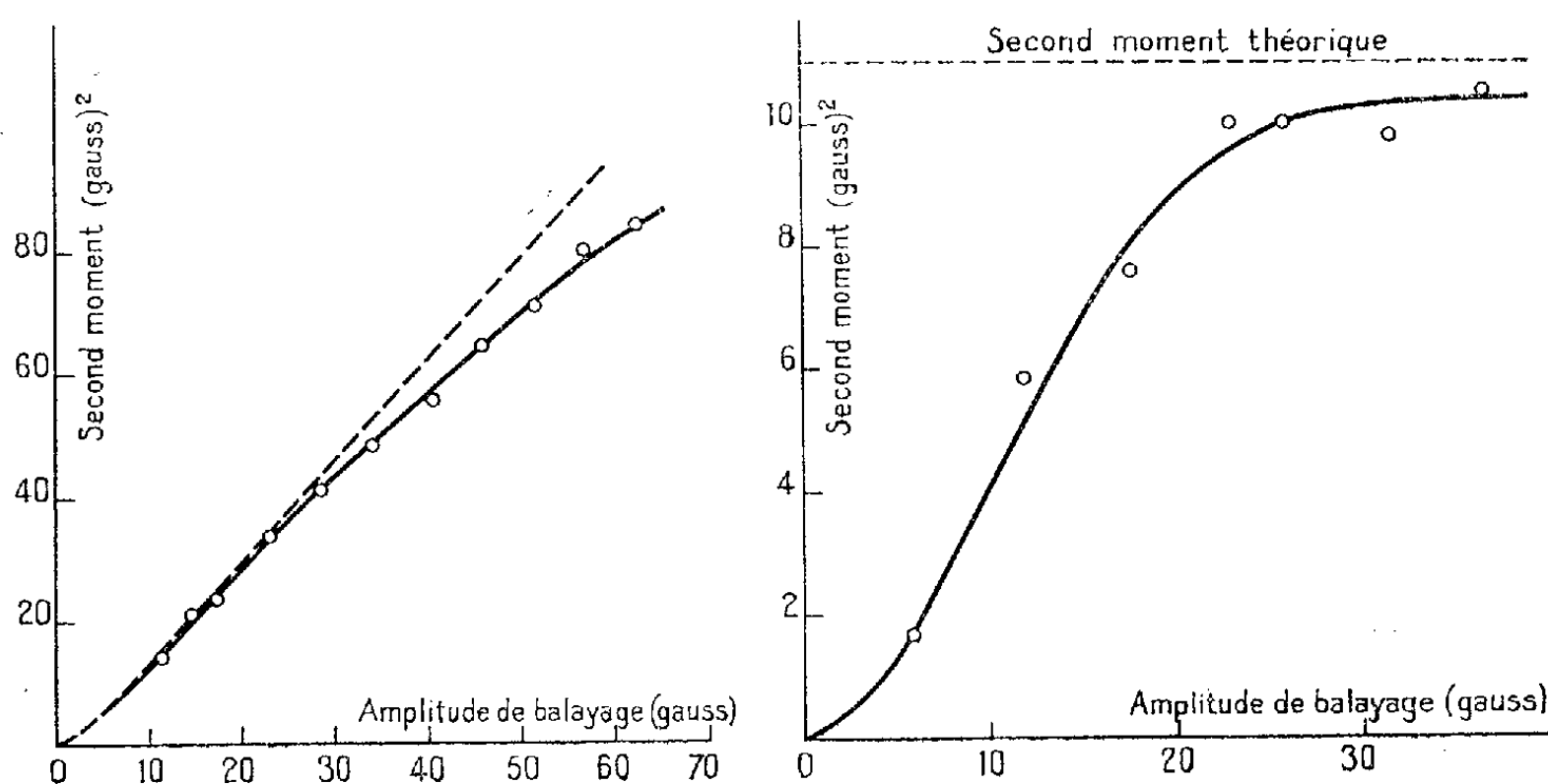


Fig. 3. — Second moment de la raie du DPPH en fonction de l'amplitude du balayage.

Fig. 4. — Second moment de la raie du charbon en fonction de l'amplitude du balayage.

3. RÉSULTATS. — J'ai étudié d'abord les raies du DPPH (en poudre, pour éviter l'effet d'anisotropie) et d'un charbon de sucre. Les figures 3 et 4 donnent les résultats obtenus pour le second moment en fonction de l'amplitude de balayage. La valeur théorique du second moment, qui correspondrait à un balayage infini, est donnée par l'ordonnée de l'asymptote horizontale de ces courbes.

1° *Interprétation de la courbe du DPPH (fig. 3).* — La courbe reste nettement ascendante dans tout le domaine étudié et ne permet pas de déterminer l'asymptote : le second moment théorique serait très élevé; le résultat est en accord avec l'existence d'une importante interaction d'échange. On sait <sup>(2)</sup> que cette interaction diminue la largeur à mi-hauteur, mais est sans influence sur le second moment. Le second moment résulte de l'interaction dipôle-dipôle seule et est très supérieur au carré de la demi-largeur. Pour le DPPH la formule de Van Vleck donnerait un second

moment de  $3\,000\text{ (gauss)}^2$  environ <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>. Sur le même graphique est tracée en pointillés, la courbe correspondant à la forme de Lorentz pure ayant même largeur à mi-hauteur. On voit que la forme de Lorentz permet d'interpréter les résultats pour les balayages inférieurs à 30 gauss; mais ensuite la courbe expérimentale tourne sa concavité vers le bas et s'écarte de la forme de Lorentz. Cette forme de la raie de DPPH, lorentzienne au centre, mais plus aplatie dans les ailes, a été signalée déjà par J. A. Martin <sup>(5)</sup> à 30 Mc, à partir de photographies directes.

2° *Interprétation de la courbe du charbon de sucre* (fig. 4). — Il s'agit de glucose carbonisé, scellé sous vide, puis recuit <sup>(6)</sup>. La raie est très étroite (0,3 gauss); le balayage est donc relativement plus grand et l'on peut déterminer l'asymptote et en déduire un second moment de  $(11 \pm 2)\text{ gauss}^2$ . La valeur du second moment nous permet un dosage des centres paramagnétiques. Les formules de J. H. Van Vleck <sup>(2)</sup>, <sup>(7)</sup> relient en effet le second moment au nombre  $n$  de centres paramagnétiques par centimètre cube :

$$\overline{(H - H_0)^2} = 5,1 S(S + 1) (g\beta n)^2.$$

Dans le cas présent, on trouve  $n = (1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{20}$  centres/cm<sup>3</sup>.

Cette méthode de dosage évite les fastidieuses mesures *absolues* d'intensité de raie.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

<sup>(1)</sup> J. HERVÉ, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1475.

<sup>(2)</sup> J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1168.

<sup>(3)</sup> A. N. HOLDEN, C. KITTEL, F. R. MERRITT et W. A. YAGER, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 147.

<sup>(4)</sup> C. H. TOWNES et J. TURKEVICH, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 148.

<sup>(5)</sup> *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1954.

<sup>(6)</sup> R. GABILLARD, *Archives des Sciences*, 9, 1956, p. 316.

<sup>(7)</sup> P. W. ANDERSON et P. R. WEISS, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 269.

OPTIQUE. — *Utilisation d'un interféromètre de Fabry-Perot enregistreur dont les miroirs sont des filtres interférentiels identiques*. Note (\*) de M. **RENÉ DUPEYRAT**, transmise par M. Jean Cabannes.

L'étude de l'interféromètre à filtres interférentiels oblige à préciser la définition de la *finesse* réflectrice. Nous donnons les courbes calculées de l'analyse d'un groupe de deux raies dont une est dans la bande de transparence, et des enregistrements correspondants.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup>, nous avons signalé rapidement l'intérêt de l'interféromètre de Fabry-Perot dont les miroirs sont des filtres interférentiels identiques. Il convient de remarquer que la définition de la finesse utilisée n'est pas valable pour plusieurs raisons : d'abord la formule <sup>(2)</sup>  $N_R = \pi \sqrt{R} / (1 - R)$

est utilisable seulement pour  $R$  grand, ensuite l'expression générale de la finesse

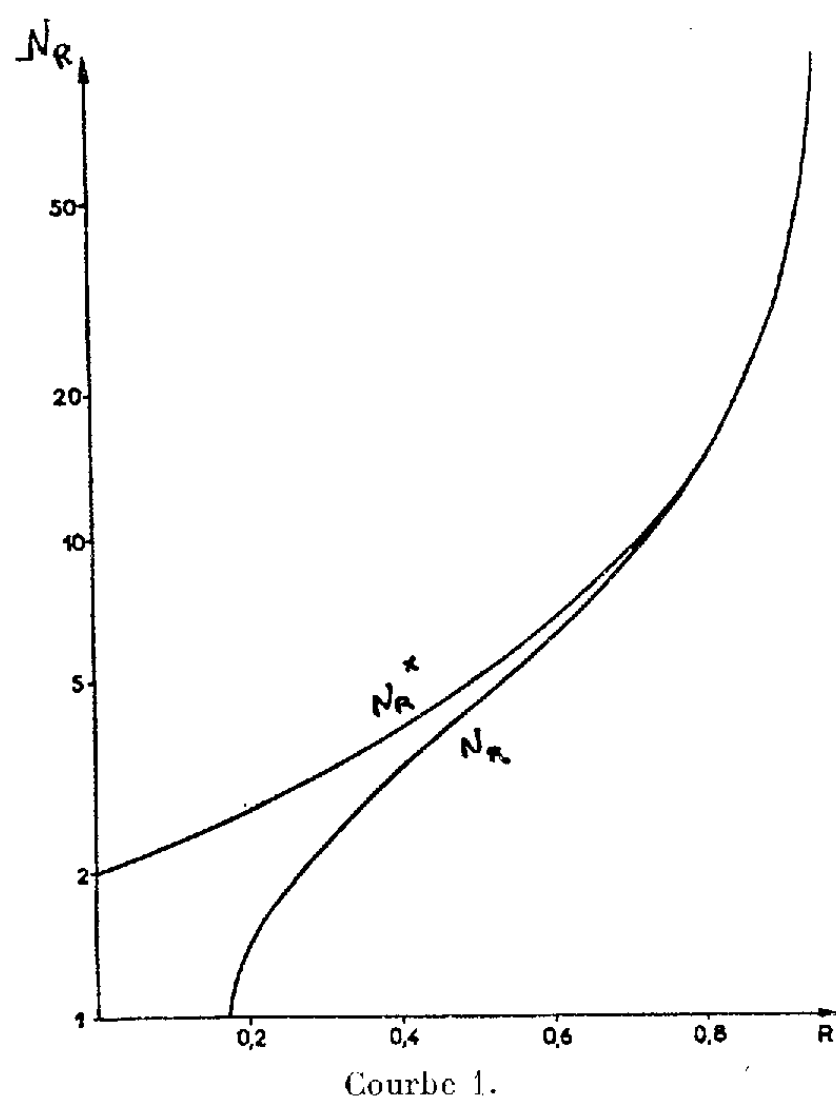
$$N_R = \frac{2\pi}{4 \arcsin \frac{1-R}{2\sqrt{R}}}$$

n'a pas de sens pour un contraste  $C < 2$ , ou  $R < 0,17$ .

Kazuo Miyake (<sup>3</sup>) a donné une définition de la finesse qui est plus générale que celle utilisée habituellement et qui correspond d'ailleurs aux mesures réellement effectuées sur les enregistrements; selon cet auteur, la finesse est le rapport de l'intervalle entre ordres, à la largeur à hauteur moyenne  $(I_M + I_m)/2$  de l'image d'une raie monochromatique. L'expression générale de cette finesse est

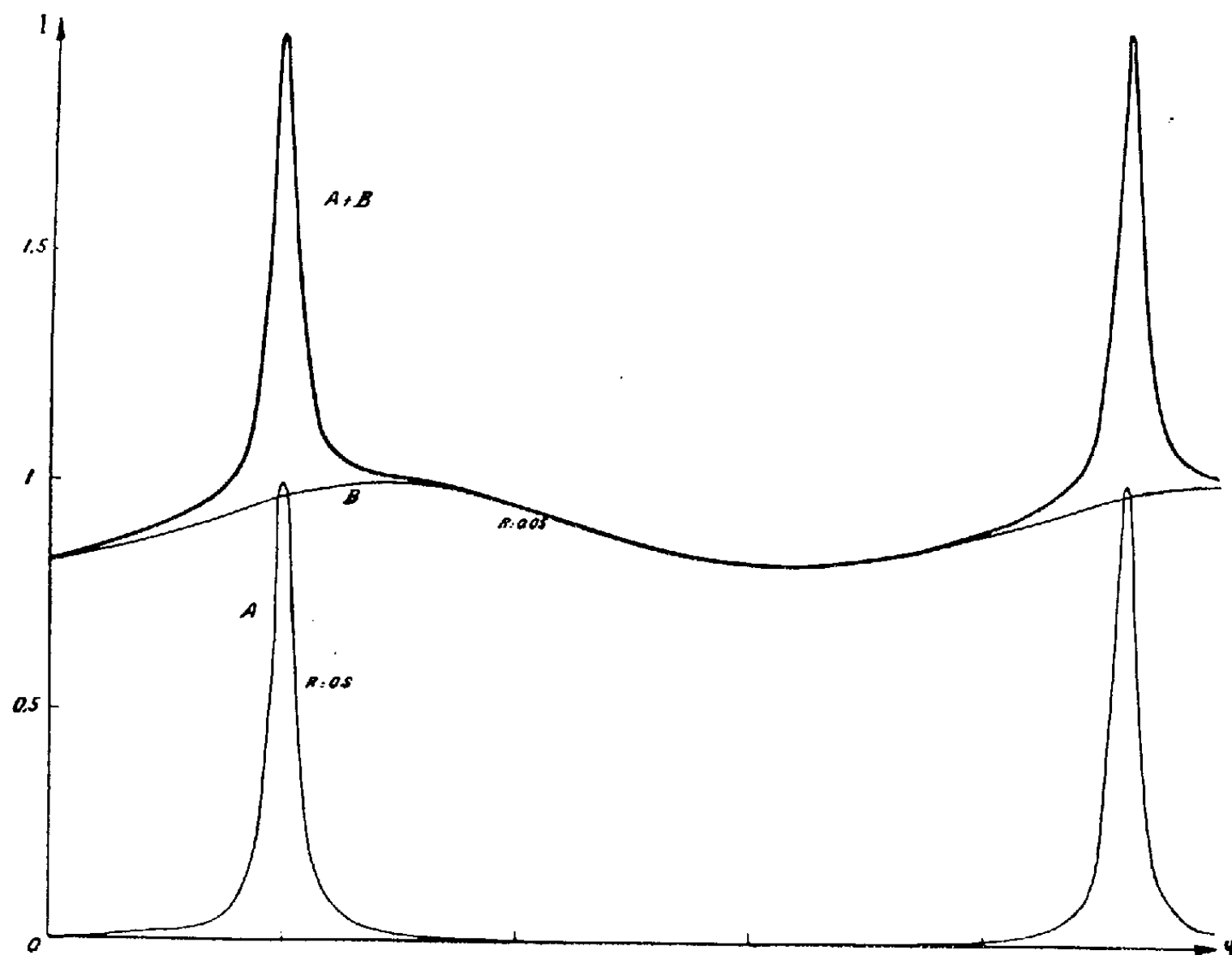
$$N_R^* = \frac{2\pi}{4 \arcsin \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1-R}{\sqrt{1+R^2}}}$$

pour  $R$  voisin de 1, l'expression de la finesse devient  $N_1^* = \pi/(1-R)$  pour  $R$  tendant vers zéro,  $N_0^* = 2$ . Ces résultats sont clairement représentés par la courbe 1, en coordonnées semi-logarithmiques.

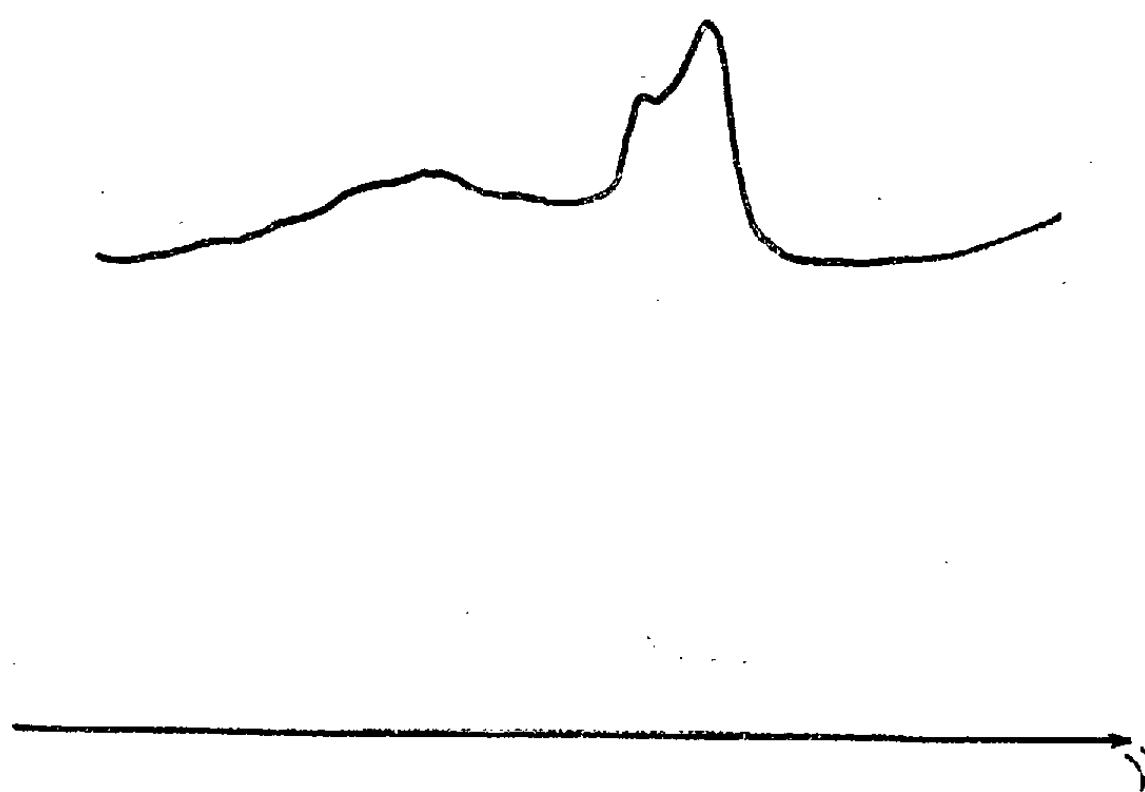


Les courbes 2, construites point par point, donnent en coordonnées  $I$ ,  $\varphi$ ,  $A$ ,  $B$  et  $A+B$  (<sup>4</sup>); la courbe  $B$  diffère de celle très schématique donnée dans la Note précédente à partir des valeurs trouvées pour la finesse.

La courbe 3 donne l'enregistrement des raies 4358 et 4047 Å du mercure obtenu avec l'interféromètre enregistreur.



Courbe 2.



Filtre violet

4358 + 4047

Courbe 3.

En utilisant cette nouvelle définition de la finesse on arrive à la conclusion suivante : ce procédé d'enregistrement d'une raie voisine d'une raie parasite,

que l'on cherche à éliminer, conserve la finesse de la raie bien que le contraste soit diminué. La raie parasite apparaît comme un « ghost » très étalé.

Comme cela nous a été signalé par Chabbal on aurait des résultats analogues, mais complémentaires en utilisant des miroirs à couches multiples réalisés pour une certaine longueur d'onde  $\lambda$ , de part et d'autre de  $\lambda$ ; le filtre a l'avantage de réduire la largeur du domaine spectral dans lequel le facteur de réflexion est très faible.

Pour obtenir de bons résultats par ce procédé, il convient de réaliser d'excellents filtres pour lesquels la transparence soit très voisine de 1. Comme cela a été signalé <sup>(\*)</sup>, <sup>(5)</sup>, il est nécessaire que la première couche soit une couche de bas indice.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(1) R. DUPEYRAT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2299.

(2) A partir de cette Note nous nous efforcerons d'utiliser les notations indiquées par CHABBAL, *Thèse*, 1957.

(3) *Science of light*, 4, 2, 1955, p. 113-119.

(4) EPSTEIN, *J. Opt. Soc. Amer.*, 42, n° 11, 1952, p. 805.

(5) D. LAGARDE et R. DUPEYRAT, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1980.

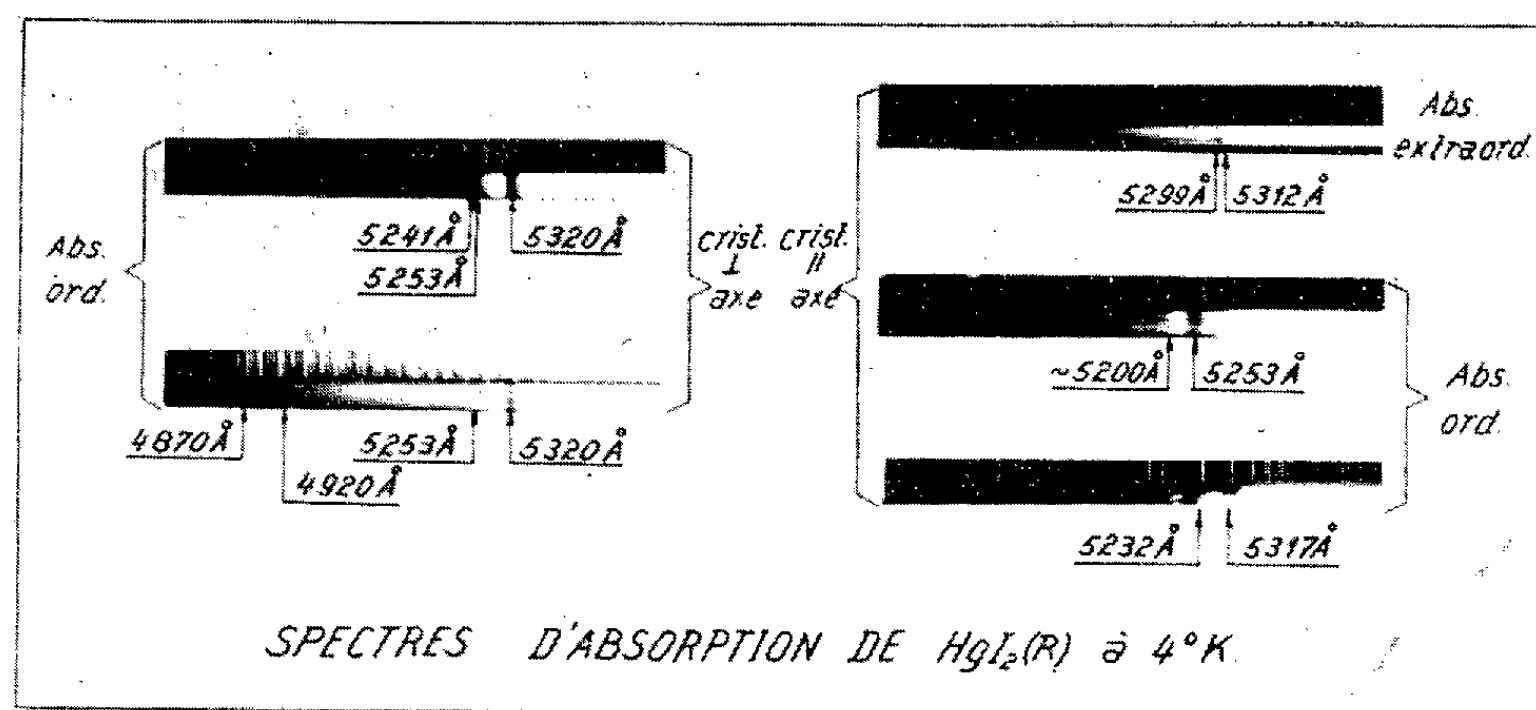
SPECTROSCOPIE. — *Sur le dichroïsme du spectre de raies de monocristaux très minces de I<sub>2</sub>Hg rouge aux très basses températures.* Note (\*) de MM. MANUEL SIESKIND et SERGE NIKITINE, présentée par M. Gustave Ribaud.

Étude expérimentale du dichroïsme du spectre de raies de monocristaux de I<sub>2</sub>Hg rouge très purs aux très basses températures. Cette étude confirme entièrement et complète les résultats obtenus précédemment par les auteurs et s'oppose formellement aux objections soulevées par Gross et ses collaborateurs <sup>(1)</sup>.

Dans une étude antérieure <sup>(2)</sup>, nous avons montré que, à la température de l'azote liquide (77° K), le spectre d'absorption de monocristaux de I<sub>2</sub>Hg rouge est dichroïque. Le spectre extraordinaire se compose d'une raie d'absorption vers 5 330 Å, suivie d'un palier limitant une absorption continue de plus courtes longueurs d'onde; le spectre ordinaire comprend une absorption continue dont le bord coïncide avec une raie située vers 5 367 Å. Toutefois, l'épaisseur trop grande des cristaux étudiés (quelques dizaines de microns) ne nous avait pas permis d'étudier ce dichroïsme d'une façon détaillée aux températures plus basses de l'hydrogène (20° K) et de l'hélium (4° K) en ébullition. Nous avons donc repris ces travaux sur des cristaux beaucoup moins épais, préparés synthétiquement par évaporation rapide d'une solution saturée de I<sub>2</sub>Hg rouge (spectroscopiquement pur de Johnson-Matthey) dans l'acétone Merck pour analyse.

L'épaisseur des cristaux obtenus par cette méthode était de l'ordre de  $5\ \mu$  et ils se classaient en deux catégories : les uns rouges, non dichroïques, étaient perpendiculaires à l'axe tandis que les autres, jaunes orangés, présentaient dès la température ordinaire un dichroïsme net et étaient parallèles à l'axe. Ainsi, examinés par transmission en lumière polarisée, ils montraient pour une certaine position du polariseur la même coloration rouge que les cristaux perpendiculaires à l'axe et pour la position perpendiculaire du polariseur, ils apparaissaient jaunes.

Nous avons étudié ces cristaux aux températures de l'hydrogène et de l'hélium en ébullition et de l'hélium pompé ( $1,5^\circ\text{K}$ ). Cette partie de nos expériences a été effectuée au laboratoire A. Cotton à Bellevue.



D'une manière générale, le spectre d'absorption des cristaux perpendiculaires à l'axe se compose d'une forte bande d'absorption principale vers  $5320\ \text{\AA}$  présentant une structure de raies, suivie d'une bande moins intense vers  $5250\ \text{\AA}$ , également résolue en raies, puis d'une absorption continue débutant vers  $5200\ \text{\AA}$  dans laquelle apparaît une nouvelle bande d'absorption située vers  $4900\ \text{\AA}$ , tandis que le spectre extraordinaire de cristaux parallèles à l'axe totalement différent, montre des raies plus fines situées vers  $5300\ \text{\AA}$  et une absorption continue débutant vers  $5050\ \text{\AA}$ .

Nous avons également étudié l'absorption ordinaire des cristaux parallèles à l'axe. Dans tous les cas, nous avons observé la bande à  $5250\ \text{\AA}$  et dans quelques cas seulement la bande à  $5320\ \text{\AA}$ . Il est probable que ces cristaux étaient alors trop minces pour observer la raie  $5320\ \text{\AA}$ . D'ailleurs l'intensité des autres raies et en particulier la raie extraordinaire  $5300\ \text{\AA}$  est également beaucoup plus faible que dans le cas des cristaux plus épais étudiés précédemment. D'autre part, la bande à  $5250\ \text{\AA}$  apparaît plus intense que la bande à  $5320\ \text{\AA}$ , contrairement à ce qu'on observe pour les cristaux perpendiculaires à l'axe. Une telle inversion du rapport des

intensités de raies pour des épaisseurs décroissantes a déjà été signalée pour d'autres substances.

Les tableaux suivants résument les résultats obtenus.

*Absorption ordinaire* (cristaux perpendiculaires à l'axe).

20° K.	4° K.	1,5° K.
Bande principale à 5 320 Å $\left\{ \begin{array}{l} 5\ 337 \\ 5\ 324 \\ 5\ 320 \\ 5\ 314 \end{array} \right.$	Bande principale à 5 320 Å $\left\{ \begin{array}{l} 5\ 322 \\ 5\ 319 \\ 5\ 316 \end{array} \right.$	Bande principale à 5 320 Å $\left\{ \begin{array}{l} 5\ 323 \\ 5\ 320 \\ 5\ 316 \end{array} \right.$
Bande à 5 250 Å $\left\{ \begin{array}{l} 5\ 258 \\ 5\ 244 \end{array} \right.$	Bande à 5 250 Å $\left\{ \begin{array}{l} 5\ 253 \\ 5\ 248 \end{array} \right.$	Bande à 5 250 Å $\left\{ \begin{array}{l} 5\ 253 \\ 5\ 248 \end{array} \right.$
Bande 4 867-4 920	Bande 4 870-4 970	Bande non observée

*Absorption extraordinaire.*

20° K.	4° K.	1,5° K.
Bande principale 5 301	Bande principale $\left\{ \begin{array}{l} 5\ 298 \\ 5\ 312 \end{array} \right.$	Bande principale $\left\{ \begin{array}{l} 5\ 300 \\ 5\ 313 \end{array} \right.$
-	-	Bande 5 050-5 080
Bord vers 5 050 Å	Bord vers 5 050 Å	Bord vers 5 050 Å

Ces dernières expériences confirment donc les premiers résultats que nous avons obtenus et qui sont en désaccord avec ceux publiés par Gross et Collaborateurs <sup>(1)</sup>. Ce groupe de chercheurs n'a pas observé les raies ordinaires et attribue incorrectement la raie 5 300 Å au spectre ordinaire.

Il est donc maintenant bien établi que, dans certains cristaux uniaxes, les raies et bandes d'absorption de l'exciton peuvent être polarisées. Ceci semble être également le cas pour I<sub>2</sub>Pb et SCd <sup>(2)</sup>.

On peut encore noter que le spectre d'absorption comprend en première approximation un doublet polarisé à angle droit, formé des raies 5 300-5 320 Å, comme nous l'avons déjà prévu théoriquement <sup>(3)</sup>.

Nous avons observé, d'autre part, les spectres d'émission et de réflexion de ces mêmes cristaux, qui sont également polarisés et qui seront publiés prochainement.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(1) E. F. GROSS et A. A. KAPLIANSKY, *J. T. Phys.*, 23, 1955, p. 1661; 25, 1955, p. 2061; E. F. GROSS et A. A. KAPLIANSKY, *Izv. Acad. Nauk U. R. S. S.*, 21, 1957, p. 220.

(2) S. NIKITINE et M. SIESKIND, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1324.

(3) S. NIKITINE et G. PERNY, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 64; E. F. GROSS, B. C. PASBIRINE et M. A. JACOBSON, *J. T. Phys.*, 27, 1957, p. 1149 et 207.

(4) J. BARRIOL, S. NIKITINE et M. SIESKIND, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 790.



RAYONS X. — *Les formes des discontinuités d'absorption M de l'or.*  
 Note (\*) de M. CHINTAMANI MANDE, présentée par M. Francis Perrin.

Étude des formes des discontinuités d'absorption  $M_{III}$ ,  $M_{IV}$  et  $M_V$  de l'or métallique. On trouve que la forme de  $M_{III}$  ressemble à celle de  $L_{III}$  et que les discontinuités  $M_{IV}$  et  $M_V$  se décomposent en trois chutes successives.

Il est important de connaître les formes des discontinuités d'absorption M des métaux lourds, d'une part pour obtenir des informations directes sur la distribution des états d'énergie dans les bandes de conductibilité de ces métaux et d'autre part pour clarifier ce que l'on appelle l'anomalie des niveaux  $M_{IV}$  et  $M_V$  de certains atomes <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>. Comme j'avais déjà étudié les formes des discontinuités d'absorption L de l'or <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>, M<sup>lle</sup> Cauchois m'a demandé de mener à bien une étude qu'elle avait commencé sur les discontinuités M de ce métal. J'ai donc fait une analyse systématique des formes des discontinuités  $M_{III}$ ,  $M_{IV}$  et  $M_V$ ; les discontinuités  $M_I$  et  $M_{II}$  étant extrêmement peu marquées il n'a pas été possible de déterminer leurs formes. Une mesure de la discontinuité  $M_I$  de l'or a été publiée par un seul auteur <sup>(5)</sup> et la discontinuité  $M_{II}$  de l'or n'a jamais été mesurée jusqu'à maintenant.

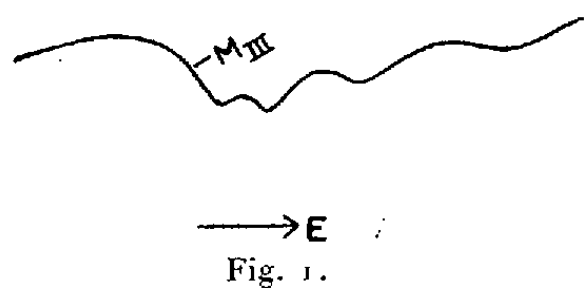


Fig. 1.

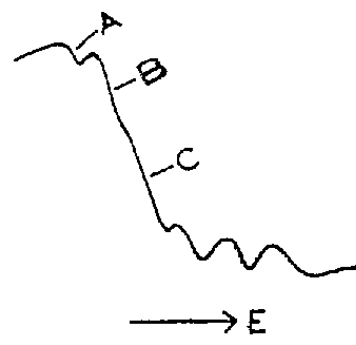


Fig. 2.

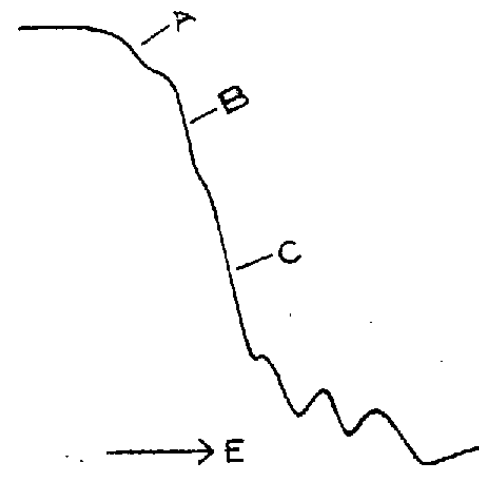


Fig. 3.

Les spectres ont été obtenus avec le spectrographe à focalisation par réflexion sous vide de M<sup>lle</sup> Y. Cauchois <sup>(6)</sup>. La discontinuité  $M_{III}$  a été étudiée en premier ordre avec un cristal de quartz (taille Curie) en utilisant les plans  $(1\ 1\bar{2}0)$ , tandis que les discontinuités  $M_{IV}$  et  $M_V$  étaient obtenues en premier ordre avec un autre cristal de quartz (taille parallèle à la face) en utilisant les plans  $(1\ 0\bar{1}0)$ . Cependant, quelques clichés des discontinuités  $M_{IV}$  et  $M_V$  ont aussi été pris par M<sup>lle</sup> Cauchois en deuxième ordre avec un cristal de gypse et en troisième ordre avec un cristal de mica. Plusieurs écrans d'or battu et d'or évaporé sous vide d'épaisseurs différentes entre environ 0,2 et 0,5  $\mu$  ont été utilisés dans ce travail.

Comme dans cette région spectrale, la dispersion varie fortement d'un point à l'autre du cliché, on ne peut faire des mesures précises avec la méthode d'interpolation linéaire. Nous avons donc utilisé la formule de P. Haglund <sup>(7)</sup> déduite de la géométrie du spectrographe. Les mesures ont été faites sur les microphotogrammes de grandissement 7 obtenus à partir des clichés avec un microphotomètre de Kipp modifié au Laboratoire.

Les figures 1, 2 et 3 montrent respectivement les formes des discontinuités d'absorption  $M_{III}$ ,  $M_{IV}$  et  $M_V$ . On voit que la forme de la discontinuité  $M_{III}$  ressemble à celles des discontinuités  $L_{II}$  et  $L_{III}$  et que les discontinuités  $M_{IV}$  et  $M_V$  se décomposent en trois chutes A, B et C. Les mesures des discontinuités, à  $\pm 1$  u. X. près, sont données dans le tableau I.

TABLEAU I.

Discontinuité.	$\lambda$ (u. X.)	$\frac{\nu}{R}$	E (eV)	$\Delta E$ (eV)
$M_{III}$ .....	4 509	202,10	2 743,5	— 1,5
$M_{IV}$ {	A.....	5 363	2 306,6	12,6
	B.....	5 340	2 316,6	22,6
	C.....	5 321	2 324,8	30,8
$M_V$ {	A.....	5 572	2 220,1	12,1
	B.....	5 545	2 230,9	22,9
	C.....	5 521	2 040,6	32,6

Dans la dernière colonne de ce tableau, sont indiquées les différences  $\Delta E$  entre les énergies de ces discontinuités d'absorption obtenues expérimentalement et les énergies des niveaux correspondants calculées à partir du niveau  $L_{III}$  par M<sup>lle</sup> Y. Cauchois <sup>(8)</sup>. On notera que  $\Delta E$  est négligeable pour  $M_{III}$ , mais que ces différences sont considérables pour toutes les trois chutes des absorptions  $M_{IV}$  et  $M_V$ . Une discussion complète n'est pas possible dans le cadre limité de cette Note, mais on pourrait probablement dire que la discontinuité  $M_{III}$  représente une transition vers la limite de Fermi comme on le suppose généralement pour  $L_{III}$  et que les chutes A, B et C représentent respectivement les transitions d'absorption vers des états  $p$ ,  $d + f$  et  $f$  dans la distribution des états de conductibilité normalement inoccupés.

Du côté des grandes énergies, nous trouvons trois maxima pour chacune de ces discontinuités. On compare dans le tableau II les positions des

TABLEAU II.

Max.	$d.$	
	$L_{III}$	$M_{III}$
I.....	—	6,2
II.....	12,8	12,8
III.....	24,5	23,8

$d$ , distances en électrons-volts à partir des points d'inflexion.

TABLEAU III.

Max.	$d.$	
	$M_{IV}$	$M_V$
I.....	6,7	7,4
II.....	19,2	17,4
III.....	32,3	30,6

$d$ , distances en électrons-volts à partir des points G.

maxima de  $M_{III}$  avec ceux de  $L_{III}$ . La concordance pour les deux dernières structures est remarquable, compte tenu de la précision de ces mesures. Nous n'avons pas pu observer le premier maximum dans la discontinuité  $L_{III}$ , évidemment à cause de la dispersion relativement mauvaise dans cette région. Dans le tableau III sont indiquées les distances des maxima des discontinuités  $M_{IV}$  et  $M_V$  à partir des points C, points d'inflexion des chutes principales.

Notons que parmi les travaux antérieurs seul celui de W. Polaczek <sup>(\*)</sup> indique la forme de la discontinuité  $M_V$  et uniquement de  $M_{IV}$ . Bien qu'elle trouve que  $M_V$  tombe en trois temps, elle n'a pas donné la structure fine de la discontinuité vers les grandes énergies. De plus, un décalage considérable apparaît entre nos mesures et celles de cet auteur.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

<sup>(1)</sup> Y. CAUCHOIS, *J. Phys. Rad.*, 14, n° 1, 1953, p. 73 S.

<sup>(2)</sup> J. FRIEDEL, *Proc. Phys. Soc. (London)*, 66, n° 1, 1953, p. 333.

<sup>(3)</sup> C. MANDE, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1205.

<sup>(4)</sup> C. MANDE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 755.

<sup>(5)</sup> A. J. M. JOHNSON, *Phys. Rev.*, 34, 1929, p. 1106.

<sup>(6)</sup> *J. Phys. Rad.*, 6, 1945, p. 89.

<sup>(7)</sup> *Arkiv. Mat. Astron. och Fysik*, 28 A, n° 8, 1941.

<sup>(8)</sup> *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 113.

<sup>(9)</sup> *Sitz. Akad. Wiss. Wien*, 2 a, 148, 1939, p. 81.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de l'excitation et l'autoionisation du cortège électronique accompagnant la capture K de  $^{71}\text{Ge}$ . Note (\*)*  
de M. MICHEL LANGEVIN, transmise par M. Frédéric Joliot.

L'étude au moyen d'un compteur proportionnel de la probabilité de création d'une double lacune dans la couche K au cours de la capture K conduit à la valeur  $P_2 = 1,33 \cdot 10^{-4} \pm 0,15$ , la probabilité partielle d'autoionisation étant

$$P_{\text{eject}} = 0,78 \cdot 10^{-4} \pm 0,07.$$

Ces deux valeurs sont en parfait accord avec la théorie de Primakoff et Porter.

L'excitation du cortège électronique consécutive au changement de charge du noyau peut conduire, dans les désintégrations par capture électronique, à une double lacune dans la couche K accompagnée ou non d'une ionisation de l'atome résultant. L'intensité de ce phénomène a été déterminée théoriquement par H. Primakoff et F. T. Porter d'une part, et par J. S. Levinger d'autre part <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>.

Au point de vue expérimental, les études ont porté jusqu'à présent sur les désintégrations par capture de  $^{55}\text{Fe}$  et de  $^{37}\text{A}$  <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>. Nous avons étudié ce phénomène pour la capture K de  $^{71}\text{Ge}$  élément de numéro

atomique plus élevé ( $Z = 32$ ). Le compteur proportionnel utilisé a été réalisé d'après le modèle construit pour la mesure du rapport capture L/capture K de  $^{71}\text{Ge}$  (<sup>6</sup>).

Le phénomène étudié étant d'intensité très faible, nous avons cherché à diminuer au maximum le mouvement propre du compteur. Les dimensions ont été réduites à 3 cm de diamètre et à une longueur utile de 8 cm.

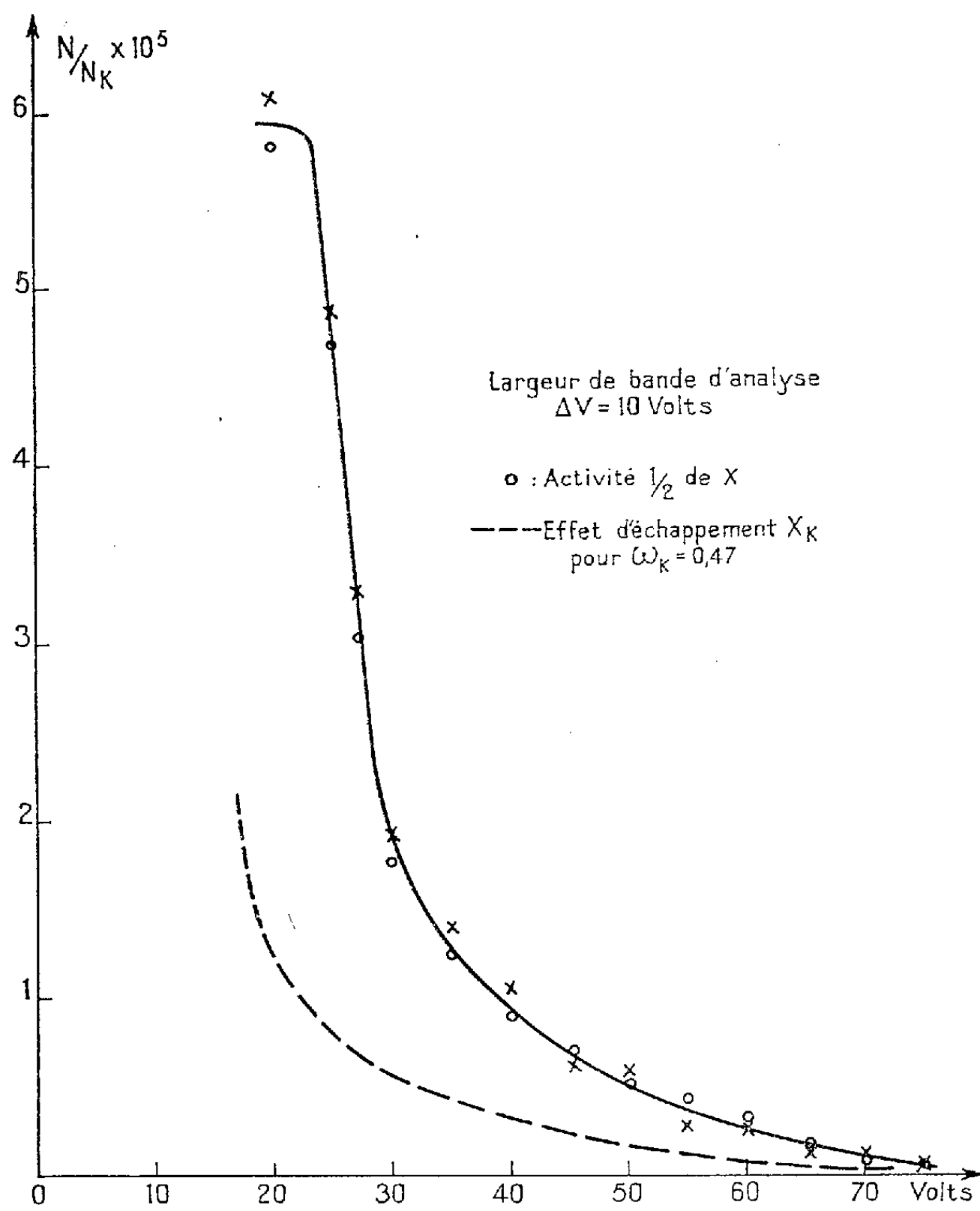


Fig. 1.

Ce compteur a été placé à l'intérieur d'une couronne de compteur Geiger-Müller en anticoincidence elle-même protégée par une enceinte parallélépipédique de plomb d'épaisseur 5 cm doublée à l'intérieur par une plaque de cuivre pur de 1 cm d'épaisseur.

La répartition en énergie du mouvement propre obtenu dans ces conditions dépend étroitement de la pression de remplissage et, dans la zone d'énergie étudiée ( $E > 20$  keV), ce mouvement propre diminue rapi-

dement avec la pression. Un remplissage de propane à la pression de 30 cm de mercure permet de réduire le mouvement propre à une impulsion par minute pour la zone d'énergie supérieure à 20 keV tout en limitant l'effet paroi à une valeur inférieure à 5 % pour les électrons Auger étudiés.

La source de  $^{74}\text{Ge}$  obtenue par irradiation d'oxyde de germanium à la pile Zoé a été incorporée en faible quantité au gaz du compteur sous forme de tétrahydure de germanium gazeux. Dans ces conditions expérimentales,

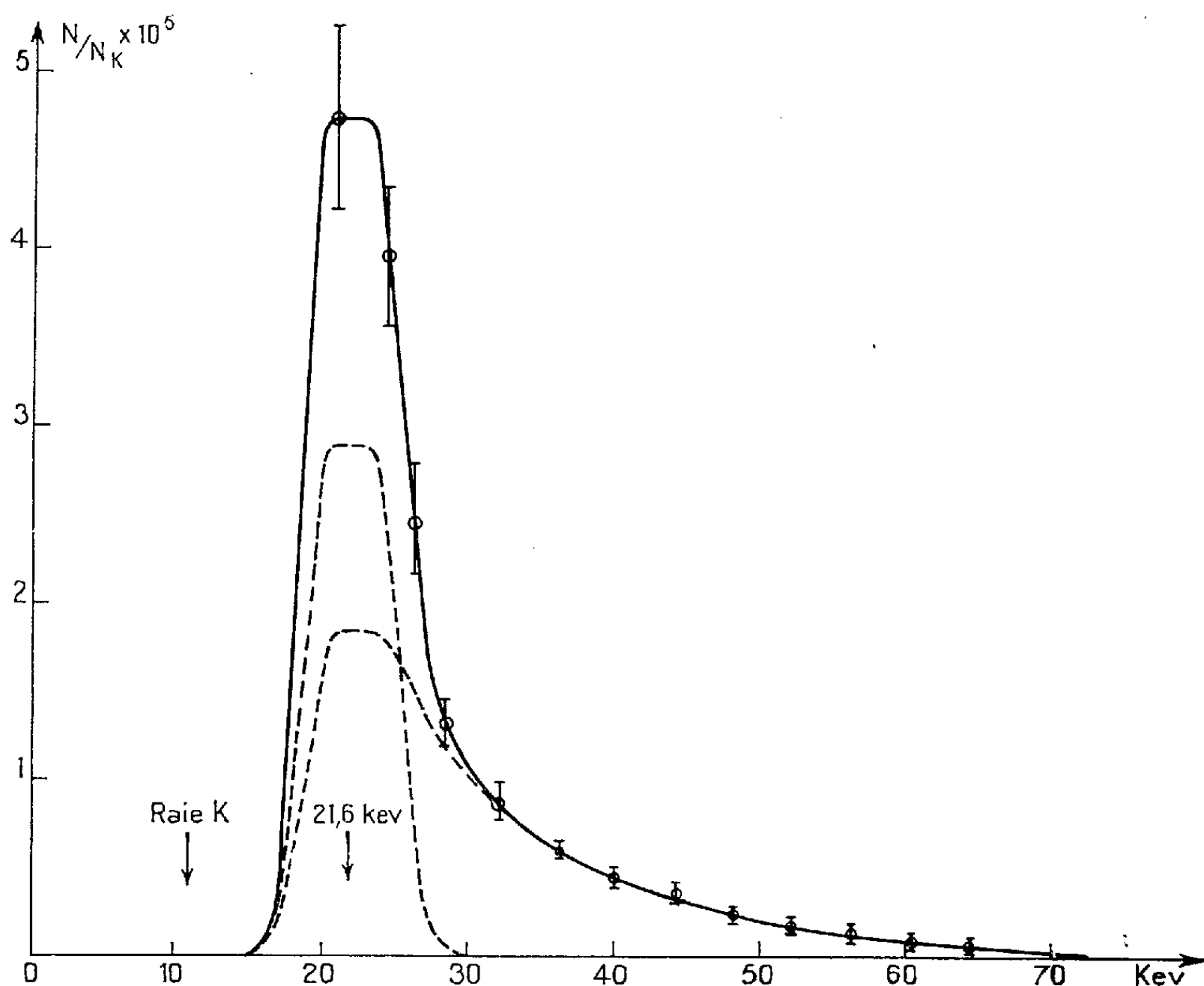


Fig. 2.

on observe une raie très intense de largeur à mi-hauteur 15 % et d'énergie 10,4 keV correspondant à l'émission d'un électron Auger K de l'atome de gallium et au réarrangement consécutif.

Les résultats expérimentaux obtenus au moyen d'un sélecteur d'amplitude à bande dans la zone d'énergie supérieure à 20 keV ont été représentés sur la figure 1 après déduction du mouvement propre. Malgré la faible constante de différenciation utilisée dans les circuits électroniques, les phénomènes d'empilement fortuit de deux impulsions provenant de la raie de 10,4 keV sont à craindre. Pour éviter cet empilement, nous avons utilisé pour chaque mesure des activités d'autant plus faibles qu'on se

rapprochait de l'énergie double de celle de la raie intense. On a vérifié qu'avec les activités utilisées (comprises entre 5 000 et 80 000 impulsions/mn pour l'intensité  $N_K$  de la raie de 10,4 keV) l'intensité relative  $N/N_K$  reste constante à chaque énergie pour une activité variant du simple au double, ce qui permet d'affirmer que le phénomène d'empilement est négligeable. La mesure faite à faible activité au moyen d'un sélecteur d'amplitude à 50 canaux confirme, mais avec une précision moindre, les résultats précédents.

Les photons  $X_K$  du gallium n'étant pas détectés par le propane du compteur, ces résultats ont été corrigés de l'effet d'échappement en tenant compte du rendement de fluorescence  $\omega_K$  du gallium. Les résultats obtenus pour  $\omega_K = 0,47$  <sup>(7)</sup> correspondant à l'émission de deux électrons Auger K, sont donnés par la figure 2. On distingue une raie d'énergie environ 21,5 keV, dont la forme a été extrapolée par analogie avec la raie K principale, correspondant à la formation d'une double lacune dans la couche K avec déplacement du deuxième électron K sur une couche extérieure non remplie de l'atome. Le spectre continu correspondant à la formation d'une double lacune avec transfert d'une partie de l'énergie de la transition sur l'électron K éjecté est, lui aussi, mis en évidence et la forme obtenue correspond à la forme théorique donnée par Primakoff et Porter pour  $Z = 32$  et une énergie de désintégration de 226 keV. La probabilité totale, par désintégration, de formation d'une double lacune dans la couche K est alors, en tenant compte de l'échappement des  $X_K$  du gallium,

$$P_2 = 1,33 \pm 0,14 \cdot 10^{-4}$$

et la probabilité partielle avec émission d'un électron

$$P_{\text{eject}} = 0,78 \pm 0,07 \cdot 10^{-4}.$$

Ces valeurs sont en parfait accord avec les valeurs théoriques de Primakoff et Porter :  $P_2 = 1,23 \cdot 10^{-4}$  et  $P_{\text{eject}} = 0,74 \cdot 10^{-4}$  obtenues avec  $\alpha = 2/3$  et  $\gamma = 0,5$ .

Les valeurs expérimentales de  $P_2$  et  $P_{\text{eject}}$  ont été obtenues en admettant en première approximation que le rendement de fluorescence K correspondant à une couche K complètement vide reste peu différent du rendement  $\omega_K$  admis pour une seule lacune de la couche K.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(1) *Phys. Rev.*, **89**, 1953, p. 930.

(2) *Phys. Rev.*, **90**, 1953, p. 11.

(3) F. T. PORTER et H. P. HOTZ, *Phys. Rev.*, **89**, 1953, p. 938.

(4) G. CHARPAK, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 243.

(5) J. A. MISKEL et M. L. PERLMAN, *Phys. Rev.*, **94**, 1954, p. 1687.

(6) M. LANGEVIN et P. RADVANYI, *J. Phys. Rad.*, **16**, 1955, p. 509 et 516.

(7) J. LABERRIGUE-FROLOW et P. RADVANYI, *J. Phys. Rad.*, **17**, 1956, p. 944.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Distribution angulaire dans la diffusion inélastique de neutrons rapides*. Note (\*) de MM. **VICTOR NAGGIAR**, **GÉRALD C. PHILLIPS**, M<sup>me</sup> **MONIQUE ROCLAWSKI-CONJEAUD** et M<sup>lle</sup> **DOLLY SZTEINSZNAIDER**, présentée par M. Francis Perrin.

Par une technique de coïncidences neutron-gamma, nous avons mesuré l'asymétrie par rapport à  $90^\circ$  dans la diffusion inélastique des neutrons par  $^{56}\text{Fe}$  à 1,50, 1,58 et 1,66 MeV, ainsi que la distribution angulaire de la diffusion inélastique des neutrons par  $^{127}\text{I}$  à 1,15 MeV. L'asymétrie observée dans le cas de l'iode est trop faible pour constituer la preuve d'un processus d'interaction directe.

L'hypothèse d'une interaction directe entre nucléon et noyau sans formation préalable d'un état intermédiaire du « noyau composé » a été discutée dans de récents travaux <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>.

La distribution angulaire de neutrons rapides de 1,5 à 2,5 MeV diffusés inélastiquement par le fer <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup> est asymétrique par rapport à  $90^\circ$ . Cependant, la variation rapide de l'asymétrie quand on fait varier l'énergie incidente, laisse supposer qu'elle résulte d'interférences entre résonances de parités différentes du noyau composé plutôt qu'elle ne prouve une contribution d'interaction directe.

Utilisant une technique différente de la technique de temps de vol qui a servi dans les travaux précédemment cités, nous avons d'abord mesuré l'asymétrie de distribution angulaire dans la diffusion inélastique du fer à 1,50-1,58 et 1,66 MeV.

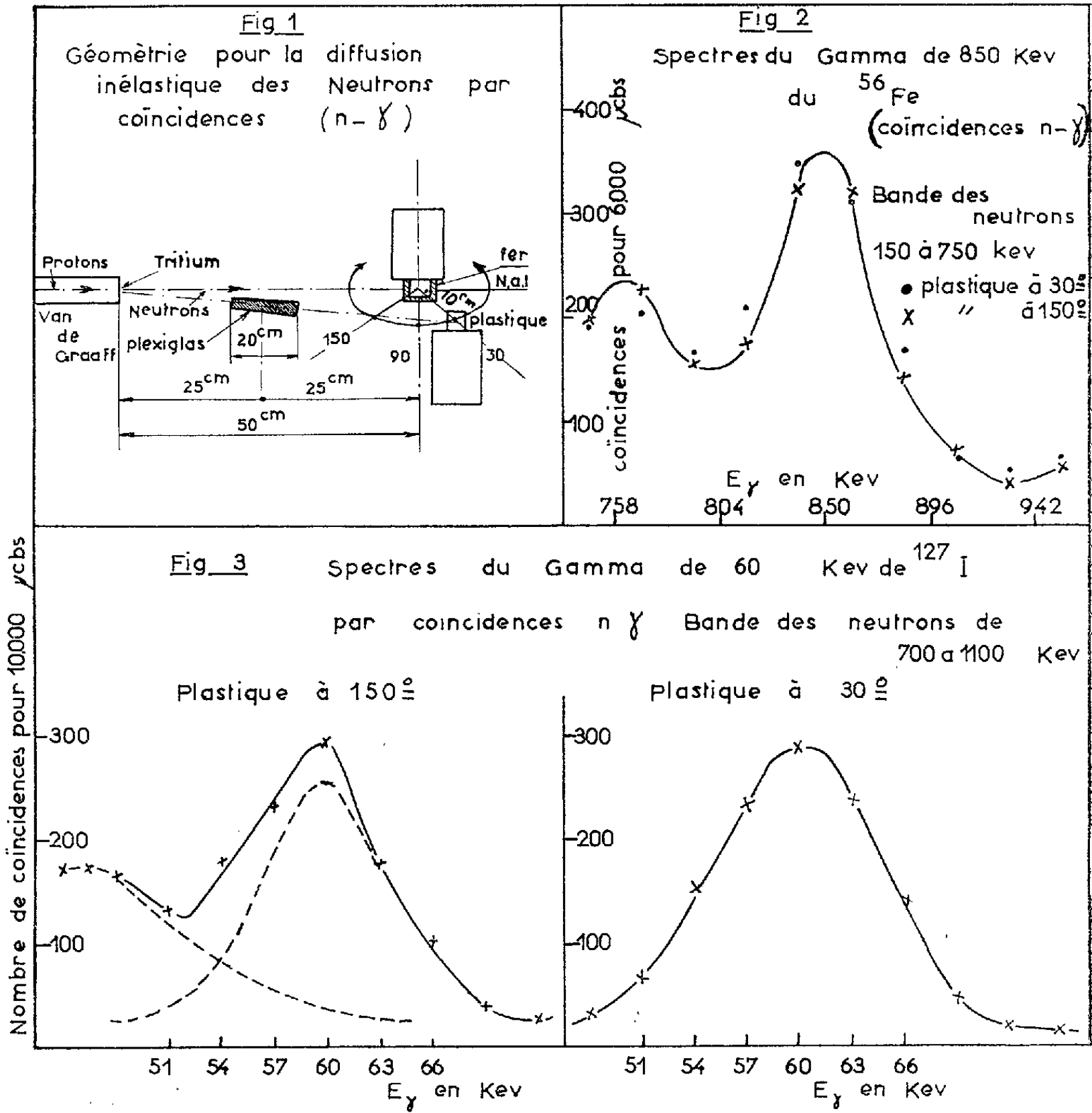
Les protons accélérés au Van de Graaff de Saclay bombardent une cible de tritium adsorbé sur titane constituant une source de neutrons dont la dispersion d'énergie est de l'ordre de 60 keV. Le diffuseur de fer, sous forme d'un cylindre creux de 1 cm d'épaisseur, entoure un cristal  $\text{INa(Tl)}$  de  $3,8 \times 3,8$  cm (*fig. 1*). A 10 cm du cristal, un plastique scintillant, mobile, détecte le neutron diffusé. La sélection des neutrons diffusés inélastiquement est obtenue par la coïncidence neutron- $\gamma$ . Les photomultiplicateurs sont du type EMI 6097. Le spectre  $\gamma$  analysé par un premier sélecteur à 10 canaux sert de moniteur de neutrons. Un sélecteur à une bande découpe une région convenable du spectre d'impulsions issu du détecteur à neutrons. Avec un temps de résolution de  $2 \times 10^{-8}$  s, le dispositif de coïncidences débloque un deuxième sélecteur à 10 canaux qui analyse le même spectre  $\gamma$  que le premier sélecteur. Pendant chaque mesure, les coïncidences fortuites sont comptées grâce à un autre dispositif de coïncidences comportant un retard de  $10^{-7}$  s sur l'une des voies. La figure 2 représente un spectre du  $\gamma$  de 850 keV du  $^{56}\text{Fe}$  en coïncidence avec le neutron diffusé inélastiquement à  $30^\circ$  ou à  $150^\circ$ . Dans cet exemple, le spectre direct n'ayant pas varié, le

comptage sous le pic pour chaque position donne directement l'asymétrie 30°/150°.

Nous obtenons, en fonction de l'énergie incidente, les valeurs suivantes du rapport 30°/150° :

$E_n$ (MeV).....	1,50	1,58	1,66	
	0,72	1,12	1,10	$\pm 0,10$

La variation rapide de l'asymétrie, jointe à l'allure de la courbe d'excitation du  $\gamma$  de 850 keV qui décèle des résonances du composé comportant un rapport pic/vallée de près de 1,25 ne permet pas d'assigner l'effet observé à un processus d'interaction directe.



Dans une deuxième série d'expériences, nous avons étudié la diffusion inélastique de neutrons de 1,15 MeV sur l'iode en utilisant un cristal INa



de  $2,5 \times 2,5$  cm comme diffuseur. Le  $\gamma$  du niveau de 60 keV étant détecté dans tout l'angle solide, on élimine ainsi tout effet de corrélation angulaire  $\gamma$ -neutron. L'effet d'interférence dû à des résonances voisines, du composé, est peu probable pour ce noyau; les expériences de transmission en neutrons lents indiquent que les résonances ont un espacement moyen de quelques dizaines d'électron-volts et la courbe d'excitation du  $\gamma$  de 60 keV de l'iode ne présente que des accidents très atténués. La bande du sélecteur d'analyse des neutrons s'étend de 700 à 1100 keV de manière à n'enregistrer que les neutrons inélastiques correspondant au niveau de 60 keV. Nous avons vérifié que les cascades provenant du niveau de 200 keV ne contribuent aux coïncidences enregistrées que par une faible correction. La figure 3 représente le spectre de coïncidence de ce  $\gamma$  quand le plastique se trouve à  $30^\circ$  ou à  $150^\circ$  <sup>(3)</sup>. Après correction due à la variation d'efficacité du détecteur avec l'énergie des neutrons diffusés inélastiques, nous trouvons pour la distribution angulaire dans le centre de masse :

$10^\circ$	$20^\circ$	$30^\circ$	$60^\circ$	$90^\circ$	$120^\circ$	$150^\circ$	
1,085	1,055	1,025	0,95	0,855	0,88	0,945	$\pm 0,05$

soit une asymétrie  $30^\circ/150^\circ$  de  $1,085 \pm 0,05$ .

Pour pouvoir conclure à un effet d'interaction directe, il faut augmenter la précision des mesures et faire varier l'énergie incidente.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(1) J. R. LAMARSH et H. FESHACH, *Phys. Rev.*, **104**, 1956, p. 1633.

(2) S. T. BUTLER, *Phys. Rev.*, **106**, 1957, p. 272.

(3) L. CRANBERG et J. S. LEVIN, *Phys. Rev.*, **103**, 1956, p. 343.

(4) C. O. MUEHLHAUSE, S. D. BLOOM, H. E. WEGNER et G. N. GLASOE, *Phys. Rev.*, **103**, 1956, p. 720.

(5) Quand l'angle du plastique avec les neutrons incidents est supérieur à  $90^\circ$ , il se manifeste un pic dont l'énergie de l'ordre de 30 keV est fonction de l'angle de diffusion. Ce pic serait dû au recul de l'atome de sodium dans le cristal lors d'une diffusion élastique du neutron.

#### PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Polarisation des électrons émis par $^{35}\text{S}$* . Note (\*)

de M<sup>mes</sup> **HÉLÈNE LANGEVIN-JOLIOT** et **NADINE MARTY**, transmise par M. Frédéric Joliot.

La polarisation des rayons  $\beta$  d'énergie 128 keV ( $v/c = 0,6$ ) émis par une source de  $^{35}\text{S}$  (transition  $\Delta J = 0$ , non) a été trouvée égale à  $-0,38 \pm 0,1$ . Différents effets sont susceptibles de diminuer la polarisation du faisceau, notamment celui de l'épaisseur de la source.

Nous avons étudié la polarisation des électrons émis par une source de  $^{35}\text{S}$  ( $E_{\text{max}} = 168$  keV) à l'aide du dispositif expérimental décrit dans une

Note précédente <sup>(1)</sup>. La méthode consiste à transformer la polarisation longitudinale initiale des rayons  $\beta$  en polarisation transversale par courbure de la trajectoire des électrons dans un champ électrique, puis à analyser cette polarisation par diffusion sur une feuille d'or.

Le support de source et un diaphragme ont été modifiés par rapport à l'expérience précédente, de façon à diminuer au maximum la diffusion des électrons au voisinage de la source. D'autre part, l'épaisseur de la feuille d'aluminium séparant les compteurs en coïncidence a été portée à 2.2 mg/cm<sup>2</sup>, ce qui permet d'éliminer les électrons diffusés parasites de faible énergie (inférieurs à 40 keV). La source, d'environ 10 mC, était disposée sur un film de LC 600 de 50  $\mu$ g/cm<sup>2</sup>, son épaisseur moyenne était de 1 mg/cm<sup>2</sup>.

Les mesures ont été faites pour des électrons de 128 keV ( $v/c = 0,6$ ), l'intensité de la source n'étant pas suffisante pour nous permettre d'étudier des électrons plus énergiques.

L'asymétrie droite-gauche du faisceau déterminée d'après l'étude de la diffusion sur une feuille d'aluminium est :  $\sigma_d/\sigma_g = 1,075 \pm 0,055$ .

Les résultats obtenus sont les suivants :

Énergie des électrons.	$\frac{v}{c}$	Épaisseur de la feuille d'or.	$\frac{\sigma_g}{\sigma_d}$	P.
128 keV . . . . .	0,6	260 $\mu$ g/cm <sup>2</sup>	$1,37 \pm 0,145$	$-0,4 \pm 0,11$
» . . . . .	-	350 »	$1,33 \pm 0,145$	$-0,37 \pm 0,14$

La désintégration  $\beta$  de <sup>33</sup>S est classée dans les transitions permises  $\Delta J = 0$ , non, les états initial et final étant vraisemblablement  $d\ 3/2$ . Le rapport des carrés des éléments de matrice relatifs aux interactions Gamow-Teller et Fermi est, en appliquant le modèle en couche strict de l'ordre de 3/5 <sup>(2)</sup>.

Suivant les hypothèses théoriques envisagées, la polarisation des électrons de <sup>33</sup>S peut prendre les valeurs suivantes :

1° dans l'interaction de Fermi, comme dans l'interaction de Gamow-Teller, la parité n'est pas conservée et l'interaction de Fermi est une interaction scalaire; la polarisation des électrons est alors très sensiblement  $v/c$ ;

2° dans l'interaction de Fermi et de Gamow-Teller, la parité n'est pas conservée et l'interaction de Fermi est une interaction vectorielle conduisant à une polarisation longitudinale positive, en sens inverse de celle due au terme de Gamow-Teller <sup>(3)</sup>. On doit alors pour <sup>33</sup>S s'attendre à une polarisation faible et positive, ou nulle, ou éventuellement très faiblement négative, suivant l'importance relative des éléments de matrice;

3° dans l'interaction de Fermi, la parité est conservée <sup>(4)</sup>, on doit alors avoir une polarisation négative de l'ordre de 3/8 de  $v/c$ .

Les résultats que nous avons obtenus sont en contradiction avec la

deuxième hypothèse et par contre, sont compatibles avec les hypothèses (1) et (3).

Toutefois, nous avons observé, lors de l'étude de  $^{90}\text{Sr}$  (transition  $\Delta J = 2$  oui) au moins deux effets expérimentaux importants susceptibles de conduire à des polarisations apparentes trop faibles : d'une part la diffusion des électrons par le support de source, que nous pensons avoir éliminé, d'autre part, la diffusion des électrons dans la matière de la source elle-même.

Ainsi, nous avons obtenu avec une source de  $^{90}\text{Sr}$  de plusieurs milligrammes par centimètre carré une polarisation de  $-0,1 \pm 0,12$  seulement à 200 keV ( $v/c = 0,7$ ) alors que nous observions à 260 keV ( $v/c = 0,74$ ) une polarisation de  $-0,41 \pm 0,09$ . D'une façon générale, on peut dire que la polarisation apparente plus faible du faisceau est due, au moins partiellement à l'épaisseur de la source si lorsqu'on étudie la polarisation d'électrons de vitesse  $v/c$  croissante, la polarisation obtenue croît plus rapidement que  $v/c$ . Nous nous proposons d'appliquer cette méthode à l'étude de  $^{35}\text{S}$ , en utilisant des sources plus intenses et autant que possible d'épaisseur plus faible.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(1) H. LANGEVIN-JOLIOT, N. MARTY et P. SERGENT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3142.

(2) R. NATAF, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3144.

(3) C. N. YANG, Communication privée.

(4) ALDER, STECH et WINKER; H. FRAUENFELDER et A. O. HANSEN; N. LEVINE, A. ROSSI et G. DE PASQUALI (Communication privée de C. N. YANG).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure des seuils (p, n) des isotopes de molybdène, complétant la systématique des différences de masse des isobares molybdène-technetium.* Note (\*) de M<sup>lle</sup> CLAUDINE LATAPIE, M<sup>mes</sup> CHRISTIANE LEVI, LILY PAPINEAU et M<sup>lle</sup> NOELLE SAUNIER, présentée par M. Francis Perrin.

La mesure permettent de compléter les données sur l'énergie de liaison du dernier neutron des molybdènes. On obtient des indications sur le remplissage régulier et la fermeture marquée de la couche  $d\ 5/2$ , et l'écart ( $> 1$  MeV des niveaux à particules  $d\ 5/2 - g\ 7/2$ ). Les niveaux d'environ 700 keV de  $^{95}\text{Mo}$  et  $^{97}\text{Mo}$  seraient à rapprocher de ceux d'isotopes voisins pairs de Mo et impairs de Nb.

L'étude expérimentale des noyaux du zirconium au ruthénium comporte encore de nombreuses lacunes et l'interprétation des résultats est loin d'être cohérente. On trouve dans cette région les justifications parmi les meilleures du modèle des couches, telles que les transitions isomériques  $p\ 1/2 - g\ 9/2$ . Mais on a signalé depuis longtemps un grand nombre de particularités expérimentales, dont certaines semblaient rendre compte de propriétés collectives du noyau, par exemple l'isométrie de  $^{93}\text{Mo}$  (1).

Si l'expérience met clairement en évidence la couche saturée de 50 neutrons rien de précis n'est connu sur le remplissage des couches  $d5/2$  et  $g7/2$ .

L'étude des niveaux excités des noyaux à neutron impair révèle bien un certain nombre de transitions de « particule », mais pour une minorité de cas. L'existence d'un niveau vers 750 keV dans la plupart des isotopes de Mo, pairs ou impairs, et dans les isotopes impairs de Nb, fait penser à une excitation de type collectif.

Dans le cadre d'une étude des niveaux excités des noyaux impairs de molybdène, nous avons mesuré les seuils  $(p, n)$  de tous les isotopes de Mo, afin de disposer de la série complète des différences de masse des doublets isobares Mo-Tc. Les mesures ont été effectuées au Van de Graaff de Saclay par la méthode décrite dans (2) sur des isotopes préparés avec le séparateur de Saclay utilisant la monochromation double.

Le résultat de nos mesures est reporté dans la colonne 1 du tableau.

A.	N.	1. $E_s$	2. $E_n - E_{p43}$	3. $E_n$	4. $E_{p43}$
93	51	—	3,98 (3)	7,9 (7)	3,9
94	52	$> 4,8$	5,38 (4)	—	(4,8)
95	53	$2,47 \pm 0,03$	2,47	—	(4,4)
96	54	$3,75 \pm 0,05$	3,75	9,2 (7)	5,4
97	55	$2,95 \pm 0,05$	2,95	6,9 (7)	4
98	56	$3,25 \pm 0,05$	3,25	8,3 (7)	5
99	57	—	$-0,58$ (5)	—	—
100	58	$3,20 \pm 0,05$	3,20	8,1 (8)	4,9
101	59	—	$-1,25$ (6)	—	—

$E_s$ , seuil  $(p, n)$  en MeV;

$E_0 = E_{\max}$  du spectre  $\beta$ ;

$\Delta m$ , masse noyau Tc — masse noyau isobare Mo;

$\Delta m = E_0 + mc^2$ ;

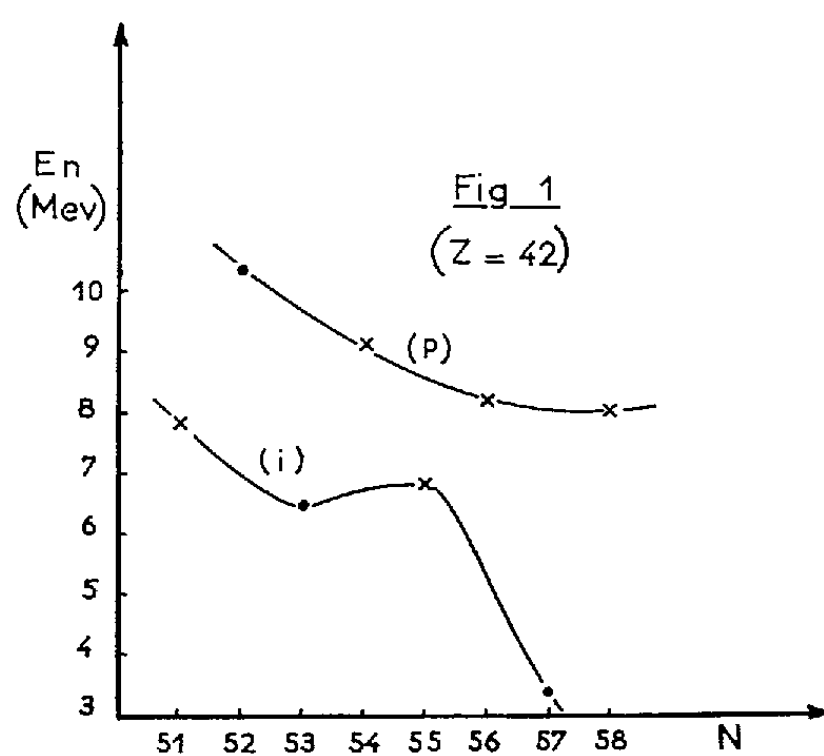
$E_n, E_{p43}$ , énergie de liaison du dernier neutron de Mo, du 43<sup>e</sup> proton de Tc isobare (en MeV);

$E_n - E_{p43} = \Delta m + mc^2 + 0,788 = E_s$ .

Nos mesures indiquent une énergie disponible suffisante pour permettre la désintégration  $\beta^+$  de  $^{97}\text{Tc}$ ,  $^{98}\text{Tc}$ ,  $^{100}\text{Tc}$ . La période et l'énergie disponible de  $^{97}\text{Tc}$  conduisent à un  $\log ft$  incompatible avec les spins déduits de la désintégration de  $^{97}\text{Nb}$ . Il serait bon de reprendre la recherche de la radioactivité  $\beta^+$  et capture K de ces noyaux.

Nous avons porté dans la colonne 3 et sur la figure 1 les valeurs des énergies de liaison déterminées directement (croix). Elles nous ont permis de calculer  $E_{p43}$  (colonne 4). On voit que  $E_{p43}$  est de l'ordre de 4 MeV pour les noyaux impairs de Tc et de 5 MeV pour les noyaux pairs. L'écart de 1 MeV pourrait rendre compte de l'interaction proton impair-neutron impair. Nous admettons  $E_{p43} = 5 \text{ MeV}$  pour  $^{94}\text{Tc}$  et  $E_{p43} = 4 \text{ MeV}$  pour  $^{95}\text{Tc}$  et  $^{99}\text{Tc}$ , cette hypothèse semble confirmée par les valeurs de  $E_{p43}$  publiées par Feather (9) (entre parenthèses sur le tableau).

Soit  $(p)$  la courbe reliant les points de  $N$  pair et  $(i)$  celle reliant les points de  $N$  impair. La différence des ordonnées entre un point de la courbe  $(p)$  et le point précédent de la courbe  $(i)$  représente l'énergie de formation  $(P)$  de la paire de neutrons correspondante, lorsque le neutron impair et la paire se trouvent sur la même couche  $(^{10})$ . Lorsque la paire se forme sur une couche différente (de spin plus élevé) de celle du neutron impair, la différence des ordonnées comporte des termes rendant compte de l'écart entre les deux couches et de la différence entre les énergies de formation de paire sur ces couches.



On remarque la chute brutale de  $E_n$  du 57<sup>e</sup> neutron et l'augmentation de l'écart entre les deux courbes après 56  $n$  ce qui fait penser à un effet de couche saturée que la faible section efficace  $(n, \gamma)$  de  $^{98}\text{Mo}$  laissait prévoir.

Nous avons interprété les énergies de liaison de 51 à 58 neutrons dans le cadre du modèle des couches, en faisant l'hypothèse que l'énergie de formation de paire représente uniquement l'énergie de couplage d'une paire, c'est-à-dire, qu'il n'y a pas de modification de structure de l'ensemble  $42p + 50n$ . Les résultats de la figure 1 ont été ainsi confrontés aux différentes possibilités de remplissage de couches de neutrons.

Les spins mesurés  $5/2 +$  de 51 à 59 neutrons font penser d'abord à un remplissage par paires  $g\ 7/2$   $(^{10})$ . Nous écartons le cas où cela aurait lieu à partir de 52  $n$  parce que les résultats conduisent à des conclusions incohérentes.

Si nous supposons qu'entre 51 et 56  $n$  le remplissage de la couche  $d\ 5/2$  est régulier, trois hypothèses se présentent pour la suite :

- 1° La couche  $g\ 7/2$  se remplit régulièrement;
- 2° Le 57<sup>e</sup>  $n$  se trouve sur  $s\ 1/2$ , très proche de  $g\ 7/2$  où se formera la paire;

3° Le  $57^\circ n$  forme une paire  $g\ 7/2$  aux dépens de la  $3^\circ$  paire  $d\ 5/2$ , le  $58^\circ n$  reforme la paire  $d\ 5/2$ .

Dans les trois cas les résultats indiquent que *l'écart des niveaux  $d\ 5/2$ - $g\ 7/2$  est toujours supérieur à 1,1 MeV*; il faut en conclure que les niveaux de 760 keV de  $^{95}\text{Mo}$  et 670 keV de  $^{97}\text{Mo}$  ne sont pas des niveaux « à particule »  $g\ 7/2$ . Nous pensons qu'il faut les rapprocher des niveaux de même énergie d'isotopes voisins pair-pair de Mo et impair-pair de Nb. L'intérêt d'atteindre la nature de ces états excités, sans doute dus à un phénomène collectif, nous semble d'autant plus grand que nous sommes dans une région où les propriétés dues aux couches sont par ailleurs particulièrement nettes. Remarquons que seul  $^{93}\text{Mo}$  ( $50 + 1$ ) $n$ , ne possède pas de niveau en dessous de 1,35 MeV, et que parmi les niveaux connus un seul peut s'interpréter à l'aide d'un modèle à particule indépendante et devrait être de spin  $g\ 7/2$  <sup>(3)</sup>.

Les autres résultats s'interprètent bien à l'aide du modèle des couches.

a. Le remplissage le plus probable est celui qui découle de la suite de niveaux  $d\ 5/2$ ,  $s\ 1/2$ ,  $g\ 7/2$ ; les niveaux  $s\ 1/2$  et  $g\ 7/2$  étant très proches. C'est le seul qui rende compte du spin  $1/2$  de  $^{99}\text{Mo}$  et permette d'expliquer la réapparition ensuite du spin  $5/2$ .

b. Le grand écart  $d\ 5/2$ - $g\ 7/2$  rend sans doute compte d'un couplage spin-orbite augmentant fortement l'écart  $d\ 5/2$ - $d\ 3/2$ ;  $g\ 7/2$  étant lui-même relevé par cet effet; la couche  $d\ 5/2$  se trouverait de ce fait dans une position isolée.

c. Il faut noter que l'énergie de formation de la première paire  $g\ 7/2$  n'est jamais inférieure à 4,7 MeV.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(1) M. GOLDHABER, *Phys. Rev.*, **89**, 1953, p. 1146.

(2) C. LEVI et L. PAPINEAU, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1358.

(3) C. LEVI et L. PAPINEAU, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 2313.

(4) J. M. HOLLANDER, I. PERLMAN, G. T. SEABORG, *Rev. Mod. Phys.*, **25**, 1953, p. 469.

(5) J. VARMA et C. E. MANDEVILLE, *Phys. Rev.*, **94**, 1954, p. 91.

(6) G. D. O'KELLEY, Q. V. LARSON et G. E. BOYD, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **2**, n° 1, 1957, **24**, G 5.

(7) D. M. VAN PATER et W. WHALING, *Rev. Mod. Phys.*, **26**, 1954, p. 402.

(8) W. A. BUTLER et G. M. ALMY, *Phys. Rev.*, **91**, 1953, p. 58.

(9) N. FEATHER, *Advances in Physics*, **2**, n° 6, 1953, p. 141.

(10) M. GOEPPERT MAYER, *Elementary theory of nuclear Shell structure*, **69**, 1955, p. 24 et 69.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Spectre  $\alpha$  du bismuth 212 (Th C)*. Note (\*) de  
M. ROBERT J. WALÉN et M<sup>me</sup> GENEVIÈVE BASTIN-SCOFFIER, présentée  
par M. Francis Perrin.

Mise en évidence d'une nouvelle raie  $\alpha_6$  d'intensité  $10^{-5}$  de l'intensité globale. On propose d'attribuer une régularité de différences énergétiques à une famille de niveaux de vibration.

Le  $^{212}\text{Bi}$  (Th C) est le premier des émetteurs  $\alpha$  sur lequel ait été démontrée l'existence d'une structure fine <sup>(1)</sup> en 1929. Depuis lors, par suite de la facilité de préparation de ce corps, son spectre de rayons  $\alpha$  a fait l'objet de diverses études expérimentales <sup>(2)</sup>, dans lesquelles des soins particuliers étaient apportés à l'amélioration de la qualité des sources.

L'étude des raies  $\alpha$  de faible intensité est considérablement gênée par l'existence d'un fond continu, dont la cause n'est pas nettement établie. La limite ultime de détection d'une raie faible varie avec les corps étudiés et avec leur mode de préparation et se situe aux environs de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  de l'intensité globale.

Nous avons repris l'étude du spectre  $\alpha$  du Th C en nous attachant systématiquement à réduire le fond continu.

Nous avons utilisé le spectrographe à aimants permanents précédemment décrit <sup>(3)</sup> muni d'un dispositif donnant une focalisation radiale d'ordre supérieur <sup>(4)</sup>. Des expériences préalables ont montré que les causes essentielles du fond étaient la pénétration de la source dans son support, le dépôt simultané d'impuretés et les projections de matière active. Pour corriger ces défauts, le dépôt actif, obtenu par la méthode classique, a été distillé sous vide sur une feuille mince de pyrex constituant une des parois d'une capsule étanche.

*Résultats.* — Avec ce mode de préparation le fond est 100 fois plus faible que celui que donne une source découverte sur support massif.

La figure 1 montre un des spectres obtenus où les raies  $\alpha_5$ ,  $\alpha_6$  et le fond sont comptés directement, les autres raies trop intenses étant déduites de poses plus courtes. Les intensités sont données en fraction de l'intensité globale. L'énergie et l'intensité de la raie nouvelle  $\alpha_6$  sont calculées en utilisant les énergies et intensités citées par Briggs pour les autres raies <sup>(5)</sup>. La raie  $\alpha_5$  est à nouveau confirmée avec une intensité légèrement différente :

$$\begin{array}{llll} \alpha_5 : & E_\alpha, & 5,477 \text{ MeV}; & E_D, & 5,582 \text{ MeV}; & I_r, & 1,4 \cdot 10^{-4}; \\ \alpha_6 : & E_\alpha, & 5,341 \text{ MeV}; & E_D, & 5,444 \text{ MeV}; & I_r, & 10^{-5}. \end{array}$$

Les meilleures poses montrent que, au-delà de  $\alpha_6$ , il n'y a pas de raies d'intensité relative supérieure à  $1,5 \cdot 10^{-6}$ . Notons que la coïncidence de  $\alpha_6$  avec le niveau supposé par Surugue <sup>(6)</sup> sur la base d'un rayonnement  $\gamma$  de 720 keV observé dans le dépôt actif, est fortuite. L'intensité en effet excède 20 fois celle pouvant provenir de  $\alpha_6$ .

*Discussion.* — Dès les premières observations, diverses régularités systématiques avaient été signalées (<sup>7</sup>). Les différences énergétiques entre les raies sont reliées par la formule simple

$$\frac{1}{2}(\alpha_0 - \alpha_2) \cong \alpha_2 - \alpha_4 \cong \alpha_4 - \alpha_6 \quad \text{soit} \quad \frac{1}{2} \times 283 \cong 142 \cong 145 \text{ keV.}$$

La nouvelle raie  $\alpha_6$  correspond à une relation du même type  $\alpha_4 - \alpha_5 \cong \alpha_5 - \alpha_6$  (136 keV). La courbe  $\log J$  en fonction de  $E^{-\frac{1}{2}}$  (fig. 2) montre que  $\alpha_2, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$  forment une famille très régulière et que  $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_3$  tombent en dehors de la

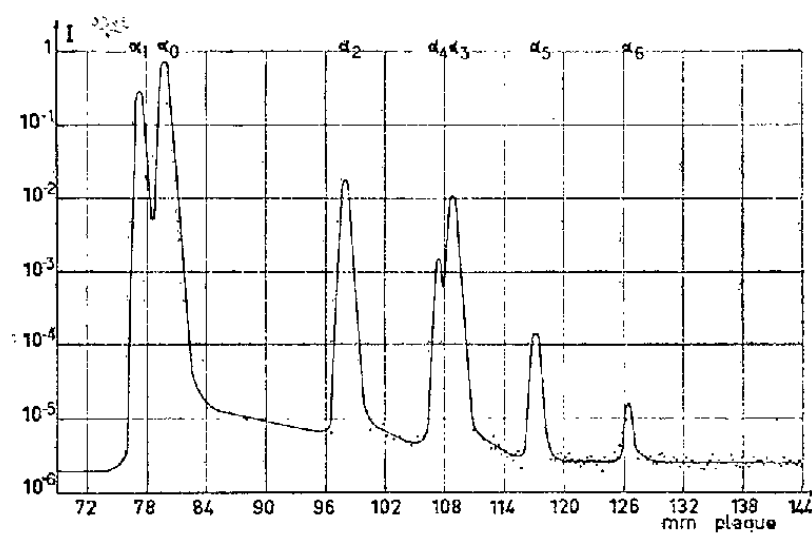


Fig. 1.

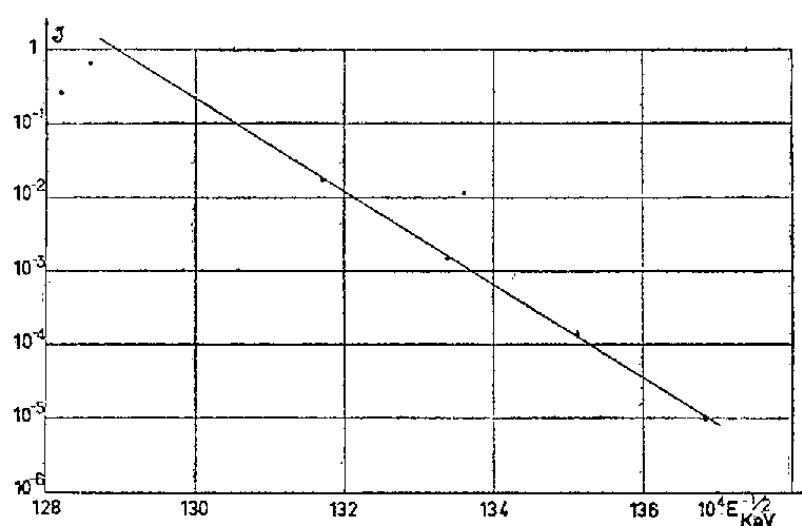


Fig. 2.

droite. Ceci, joint au fait de la presque égalité des intervalles énergétiques de ces quatre raies, fait penser à une famille de niveaux de vibration dont  $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_3$  seraient exclus, ce qui se justifie d'autant plus qu'une telle famille ne saurait comporter un terme absent (entre  $\alpha_0$  et  $\alpha_2$ ). Une condition nécessaire est dans ce cas que le « core » du noyau possède une forme presque sphérique et un découplage important avec le dernier neutron, ce qui suppose, en accord partiel avec M. H. L. Pryce (<sup>8</sup>) que les quatre niveaux  $\alpha_2, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$  ont une configuration  $(d\frac{3}{2})_p^{-1} (g\frac{9}{2})_n^{+1}$ , l'état fondamental  $\alpha_1$  étant  $(s\frac{1}{2})_p^{-1}$ . La décroissance exponentielle de l'intensité des raies avec l'énergie s'explique alors par un facteur identique de préformation de la particule  $\alpha$ . Cette décroissance est d'environ 10 par 130 keV au lieu de 200 keV comme l'indiquerait la formule de pénétrabilité prise seule, et ce par suite du spin croissant des niveaux successifs. Rien n'indique que  $\alpha_3$  ait la même configuration ainsi que le suppose Pryce.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) ROSENBLUM, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 401.

(<sup>2</sup>) ROSENBLUM et VALADARES, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 967; RUTHERFORD, WYNN WILLIAMS et LEWIS, *Proc. Roy. Soc.*, A 131, 1931, p. 684; LEWIS et BOWDEN, *Proc. Roy. Soc.*, 145, 1934, p. 235; RYTZ, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 790.

(<sup>3</sup>) ROSENBLUM et TSAI, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 176.

(<sup>4</sup>) R. J. WALEN (à paraître dans *Nuclear Instruments*, 1957).

(<sup>5</sup>) BRIGGS, *Rev. Mod. Phys.*, 26, 1954, p. 1.

(<sup>6</sup>) *Ann. Phys.*, 8, 1937.

(<sup>7</sup>) ROSENBLUM, *J. Phys. Rad.*, 1, 1930, p. 438; *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 943.

(<sup>8</sup>) *Proc. Phys. Soc. (London)*, A 65, 1952, p. 773.



PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Dispositif d'irradiation à basse température dans une pile atomique.* Note (\*) de M. **PIERRE LUCASSON**, présentée par M. Francis Perrin.

Description d'un dispositif d'irradiation, refroidi par l'azote liquide, réalisé dans un petit canal de la pile E. L. 2 à Saclay.

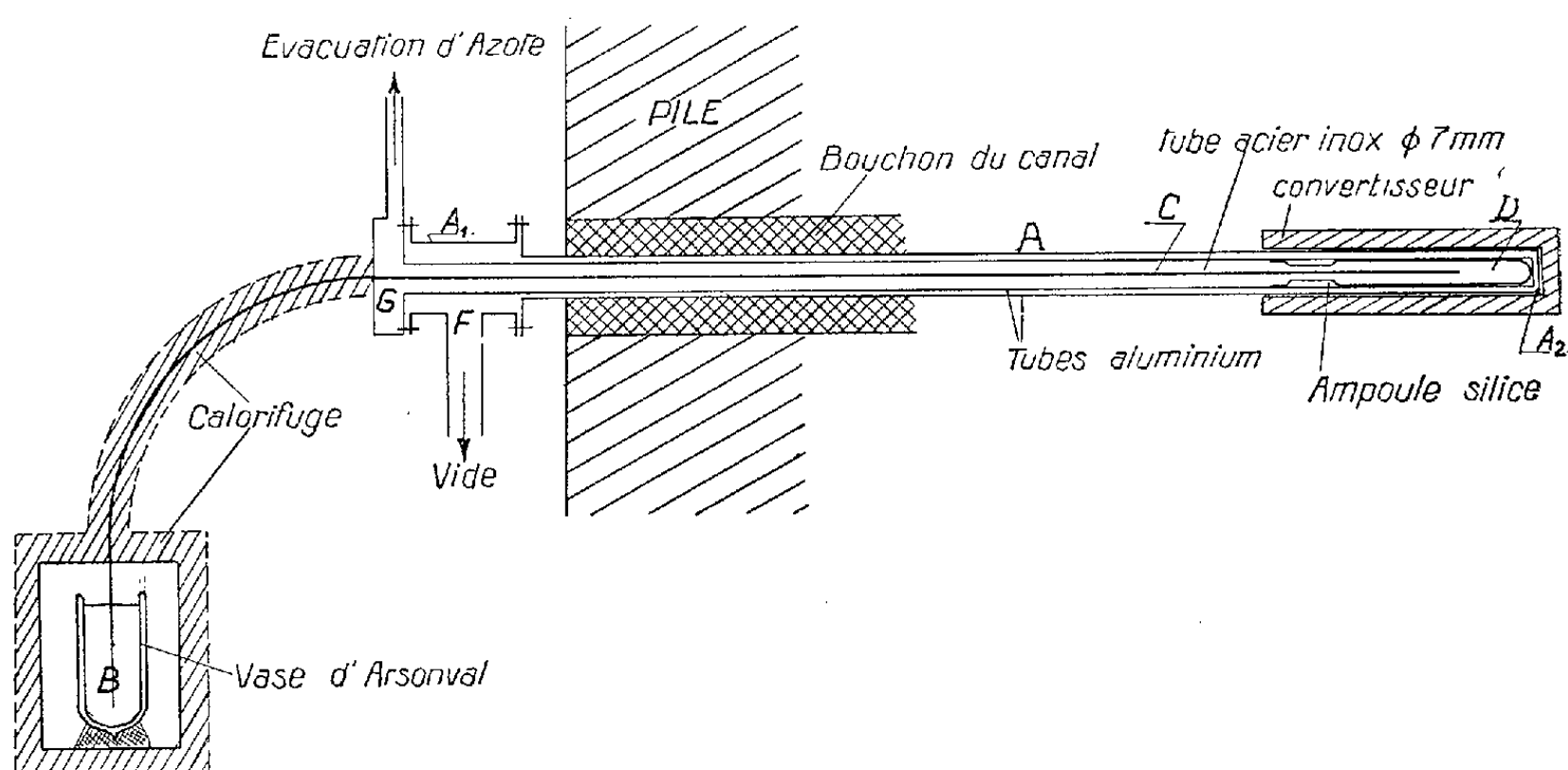
Certains défauts de structure formés par les rayonnements dans les corps solides commencent à se restaurer à très basse température, particulièrement dans le cas des métaux. Pour les étudier, il est par suite indispensable d'effectuer irradiations et recuits dans des enceintes à température contrôlée. Le dispositif décrit a pour but d'irradier des échantillons métalliques par un flux de neutrons rapides, dans une enceinte refroidie par de l'azote liquide.

L'appareil est destiné à un petit canal horizontal du réacteur E. L. 2 de Saclay, dont la section carrée est de  $65 \times 65$  mm à proximité de la cuve d'eau lourde. Un convertisseur, destiné à fournir des neutrons de fission, long de 400 mm et de section extérieure rectangulaire est placé au fond du canal, à 3,60 m de la face Nord du réacteur. Formé essentiellement d'un cylindre creux en uranium naturel, fermé à une extrémité, gainé d'aluminium, il offre un volume utilisable cylindrique de 360 mm de longueur pour un diamètre de 40 mm. Lorsque la pile fonctionne, la masse d'uranium du convertisseur dégage une énergie calorifique qui est évacuée par une circulation d'eau extérieure. Ainsi, pour un régime de fonctionnement de la pile de 2 000 kW, l'énergie calorifique à évacuer est de l'ordre de 10 kW. La température intérieure du convertisseur atteint 65° C.

La chaleur dégagée, la petitesse des dimensions de l'enceinte expérimentale disponible, jointes à la disposition horizontale du canal sont autant de conditions défavorables pour la réalisation de caractéristiques élevées. Par suite, j'ai cherché avant tout à obtenir un fonctionnement sûr pour des caractéristiques comparables — sans plus — à celles d'installations similaires déjà réalisées, en particulier les dispositifs de Mc Reynolds à Brookhaven <sup>(1)</sup> et de Childs à Harwell <sup>(2)</sup>. Dans les deux dispositifs cités, on alimente périodiquement en azote liquide une enceinte thermiquement isolée. La température y remonte chaque fois à — 150° C environ. Cette remontée en température a l'avantage, du point de vue sécurité d'éliminer tout risque d'explosion qui pourrait résulter de l'enrichissement en oxygène de l'azote. Il s'est en effet avéré qu'en présence d'un flux ionisant intense, un mélange d'oxygène et d'azote peut devenir explosif

par suite de formation d'ozone, suivie de réaction soit de l'azote avec l'ozone, soit de l'ozone avec des traces de matière organique <sup>(3)</sup>.

Un schéma d'ensemble du dispositif est représenté figure 1. Un long vase métallique à double paroi (A) de 40 mm de diamètre extérieur s'ouvre sur la face Nord de E. L. 2 en (A 1) et plonge en (A 2) dans l'enceinte du convertisseur. A proximité de (A 1) se trouve un vase Dewar (B), contenant de l'azote liquide qu'une surpression permet d'envoyer, par le conduit (C), dans une ampoule de silice fondue (D) située dans le convertisseur. Les échantillons sont placés à l'intérieur de (D).



(A) est formé de deux tubes métalliques concentriques, fermés à une extrémité, munis, à l'autre, d'une flasque qui permet leur raccordement à une prise de vide (F). L'étanchéité est assurée par des joints d'indium. Un groupe de pompage, fonctionnant de façon continue, entretient entre les parois des deux tubes une pression de  $10^{-5}$  mm de mercure [mesurée au niveau de (F)]. Une prise (G) permet de recueillir l'azote sortant après évaporation et de le rejeter hors du bâtiment. Ces tubes, en aluminium sont maintenus concentriques par deux minces couronnes portant trois pointes en acier inoxydable.

Le vase Dewar (B), de 4 l de capacité est à l'intérieur d'un récipient métallique étanche. Une vanne électromagnétique permet d'y établir une surpression pour envoyer l'azote liquide de (B) dans l'ampoule (D). Deux vannes permettent l'élimination rapide de toute surpression. Une soupape de sûreté tarée à 300 g/cm<sup>2</sup> permet d'éviter toute surpression accidentelle dangereuse. Un manomètre à mercure à trois contacts, auquel est transmise la pression « hydrostatique » du fond de (B) permet de maintenir le

niveau d'azote constant dans le vase (B), en provoquant le remplissage dès que le circuit des deux premiers contacts est coupé. Afin d'assurer un fonctionnement ininterrompu, il a été prévu deux circuits parallèles d'alimentation; deux bouteilles d'azote liquide de grande capacité peuvent y être branchées, une seule étant en service à la fois. Si le niveau d'azote s'abaisse dans (B) de 10 cm, la coupure du circuit des deux derniers contacts, assure la mise en service de la seconde bouteille. Nous avons en général employé une bouteille à azote liquide de 100 l et une bouteille de secours de 25 l.

La régulation est assurée par un pyromètre potentiomètre MECI à thermocouple cuivre-constantan, qui commande un jeu de relais électriques. Elle est du type « tout ou rien ».

Le flux en neutrons de fission du convertisseur a été mesuré par le groupe de neutronique du C. E. N. Ce flux a une valeur comprise entre 2,5 et  $5 \cdot 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>/s au fond de (A) lorsque la pile fonctionne à 1000 kW. Il s'abaisse régulièrement à partir du fond du convertisseur et n'a plus que le tiers de la valeur indiquée à l'entrée du convertisseur.

La consommation, réacteur arrêté, pour une température de régulation de  $-160^\circ$  est de l'ordre de 30 l d'azote liquide par jour. Lorsque la pile fonctionne à 2 000 kW, elle s'élève à 50 l pour la même régulation et à 70 l par jour pour une température de régulation de  $-180^\circ$  C. Il faut environ 100 l par jour pour maintenir trois petits échantillons à la température de l'azote liquide.

La température n'est pas constante dans le tube de silice (D). A titre indicatif, nous donnons les températures enregistrées pendant une semaine de fonctionnement en différents points de (A). Le thermocouple de régulation était placé en *e*, dans le haut de l'ampoule, et l'appareil réglé sur  $-180^\circ$  C.

	<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>c.</i>	<i>d.</i>	<i>e.</i>	<i>f.</i>
Distance de Al (cm).	40	200	320	350	365	380
Température ( $^\circ$ C).	7	-20 à +1	-196 à -164	-196	-183 à -175	-182 à -162
						Enceinte d'irradiation

L'appareil décrit est resté en service continu plusieurs mois. Il a permis de mesurer des variations de la résistance électrique de métaux à structure cubique centrée sous irradiation.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(1) Mc REYNOLDS et al., *Phys. Rev.*, 1954, p. 1417.

(2) CHILDS, *A. E. R. E.*, M/M, 33, Unclassified.

(3) R. R. COLTMAN, T. H. BLEWITT et T. S. NOGGLE, *Rev. Scient. Instr.*, 28, n° 5, mai 1957.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'observation micrographique de la recristallisation à basse température de l'aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue ».*  
Note de MM. **PHILIPPE ALBERT** et **OMOURTAGUE DIMITROV**, transmise par M. Georges Chaudron.

La mise au point d'une technique de polissage électrolytique et d'oxydation anodique de l'aluminium pur à basse température ( $-60^{\circ}\text{C}$ ), nous a permis de mettre en évidence la structure micrographique d'échantillons d'aluminium de haute pureté recristallisés à  $-38^{\circ}\text{C}$ , après écrouissage à froid par laminage à un taux de réduction de 97 %.

Nous avons déjà signalé dans une Note antérieure la recristallisation complète à basse température de l'aluminium que nous purifions par la méthode de la « zone fondue » <sup>(1)</sup>. Pour certains échantillons laminés à froid à un taux de réduction de 96 à 98 %, nous avons montré, par la diffraction des rayons X, cette recristallisation à  $-45^{\circ}\text{C}$ . Afin d'observer micrographiquement les structures obtenues par les recuits à basse température, au cours de la recristallisation de cet aluminium de « zone fondue », nous avons mis au point une technique de polissage et d'oxydation anodique à  $-60^{\circ}\text{C}$ .

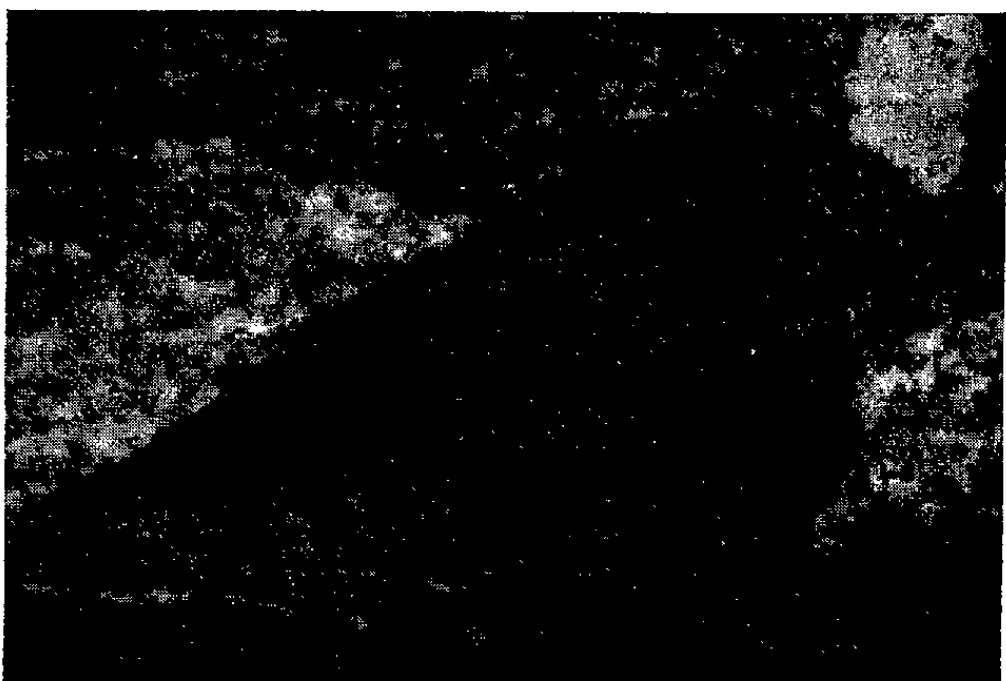
La cellule de polissage électrolytique est un récipient à double paroi refroidi par un courant d'azote à sa température d'ébullition. Un agitateur magnétique permet d'obtenir dans tout le bain une température uniforme de  $-60^{\circ}\text{C}$ . La cathode est en acier inoxydable et l'échantillon constituant l'anode est fixé à une pince en aluminium refroidie par de l'azote liquide et qu'on agite d'un lent mouvement de va-et-vient. Le polissage s'effectue, en 20 mn environ, dans un bain contenant 333 ml d'acide nitrique et 667 ml d'alcool méthylique sous une tension de 25 V; la densité de courant est de l'ordre de 0,07 A/cm<sup>2</sup>. L'oxydation anodique est faite dans un bain contenant 150 ml d'acide nitrique et 850 ml d'alcool méthylique sous une tension de 4 V.

L'application de cette méthode de polissage et d'oxydation anodique à froid nous a permis d'observer les cristaux formés au cours de recuits à  $-47$  et  $-38^{\circ}\text{C}$ , pendant la recristallisation de l'aluminium de « zone fondue ». Celui-ci était écroui par laminage à froid <sup>(1)</sup> à un taux de réduction de 97 %. Après chaque recuit, l'évolution de la recristallisation était suivie par la diffraction des rayons X et nous avons observé, soit les structures micrographiques d'éprouvettes écrouies au début de la recristallisation, soit des éprouvettes totalement recristallisées.

Les figures 1 et 1 *bis* montrent les aspects micrographiques d'une éprouvette recuite 40 h à  $-38^{\circ}\text{C}$ ; l'observation en lumière polarisée met en évidence deux bandes de métal écroui d'aspects différents à la limite desquelles ont pris naissance des cristaux dont les dimensions sont de l'ordre de 0,1 à 1 mm.



Fig. 1.

Fig. 1 *bis*.

Les figures 2 et 2 *bis* mettent en évidence la morphologie des cristaux obtenus sur l'ensemble des éprouvettes, après 170 h de recuit à  $-38^{\circ}\text{C}$ . La taille des cristaux varie très largement (1 à 0,02 mm). Nous remarquerons que l'observation microscopique en lumière polarisée permet de distinguer très facilement à l'aspect marbré de leur surface les derniers résidus de matrice écrouie initiale qui subsistent longtemps entre les cristaux en cours de développement.

En conclusion, l'emploi d'une technique de polissage et d'oxydation anodique à froid nous a permis d'observer micrographiquement les cristaux

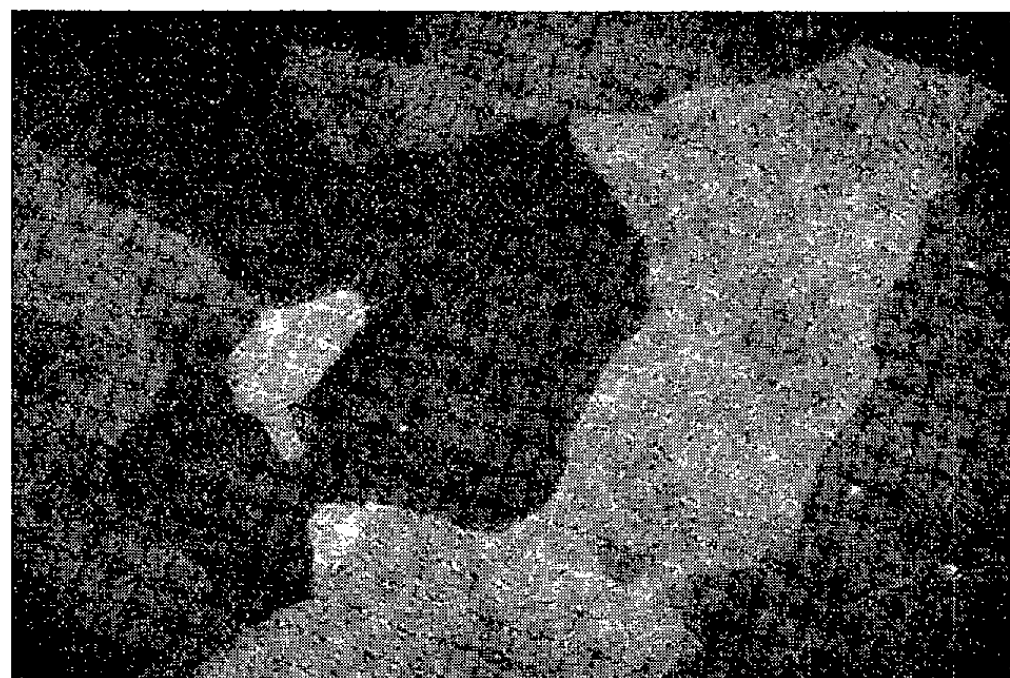


Fig. 2.



Fig. 2 bis.

formés au cours de la recristallisation, entre  $-47$  et  $-38^{\circ}\text{C}$ , de l'aluminium de haute pureté préparé par la méthode de la « zone fondue ».

(<sup>1</sup>) PH. ALBERT et J. LE HÉRICY, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1612.

(Laboratoire de Vitry, du C. N. R. S., Seine.)

CHROMATOGRAPHIE. — *Séparation quantitative sur papier des acides benzène-carboxyliques de la série  $\text{C}_6\text{H}_x(\text{CO}_2\text{H})_{6-x}$* . Note (\*) de MM. **JEAN-EUGÈNE GERMAIN**, **JEAN MONTREUIL** et M<sup>lle</sup> **PERSÉPHONE KOUKOS**, transmise par M. Paul Pascal.

Il a été mis au point une méthode permettant, sur des prises d'échantillon contenant quelques dizaines de microgrammes de substance, de séparer et doser dans des mélanges les 12 acides benzénecarboxyliques de la série  $\text{C}_6\text{H}_x(\text{CO}_2\text{H})_{6-x}$ .

La chromatographie de partage sur papier a été appliquée avec succès à l'analyse de mélanges d'acides aminés en chimie biologique <sup>(1)</sup>.

La méthode mise au point dans ce domaine semble susceptible de résoudre le problème analytique délicat de la séparation des acides carboxyliques provenant de l'oxydation de substances hydrocarbonées complexes telles que les charbons.

Ces mélanges contiennent en particulier les acides de la série benzène-carboxylique  $C_6H_x(CO_2H)_{6-x}$  ( $x$  variant de 5 à 0); leur séparation par différence de solubilité des acides ou de leurs sels <sup>(2)</sup>, par distillation fractionnée des esters <sup>(3)</sup>, ou par précipitation fractionnée à divers pH <sup>(4)</sup> est difficile.

L'identification des acides purs par leur point de fusion ou leur analyse élémentaire ne l'est pas moins, car ces corps se décomposent pour la plupart avant de fondre et leur combustion dans la grille d'analyse est souvent incomplète.

Une technique de séparation chromatographique avait été proposée par K. G. Beck <sup>(5)</sup>, mais cet auteur s'est borné à des mélanges particuliers, et à un point de vue qualitatif.

Nous avons réalisé la séparation totale des mélanges d'acides préparés par synthèse en chromatographie descendante sur papier Whatman et à la température ambiante, par l'emploi combiné de trois systèmes de solvants :

1° Mélange butanol normal-acide acétique-eau (40 : 10 : 50) sur papier Whatman n° 3 (durée : 16 à 24 h);

2° Mélange éthanol-ammoniacal concentré (70 : 30) sur papier Whatman n° 3 (durée 24 à 48 h);

3° Mélange phénol-isopropanol-acide formique-eau (85 : 5 : 10 : 100) sur papier Whatman n° 1 en atmosphère CNH (durée : 24 h).

Pour les systèmes solvants 1 et 3, on utilise le mélange fait dans les proportions indiquées après décantation de la couche aqueuse.

La prise d'essai contient les acides dissous dans l'eau ammoniacale; la goutte déposée se sépare en une série de taches incolores. Leur emplacement est détecté après séchage du papier en observant à la chambre noire sous la lampe à lumière ultraviolette. Elles apparaissent en noir sur un fond fluorescent, les acides ayant la propriété d'absorber l'ultraviolet vers 250 m $\mu$ . Ce procédé détecte des taches ne contenant que quelques microgrammes d'acides.

Le tableau I donne les résultats des essais faits sur des acides purs ou des mélanges sous forme de valeurs de  $R_G$  ou  $R_F$ .

On note que le premier système solvant permet de séparer les acides supérieurs à partir des tricarboxyliques, le deuxième les acides inférieurs (mono- aux tricarboxyliques inclus), et que le troisième sépare seulement



les acides par groupes d'isomères. Mais en aucun cas, il n'a été possible de séparer les acides isophtalique et téréphtalique, l'un de l'autre.

L'identification et le dosage des acides isolés sont alors terminés par le découpage de la tache, élution de l'acide par une solution aqueuse de NaOH N/100.

La spectrophotométrie ultraviolette de ces solutions fournit la courbe d'absorption des sels de sodium dans le domaine 210-300 mμ. Sa forme caractéristique contrôle l'identification déjà tirée de la position de la tache sur le chromatogramme.

TABLEAU 1.

Systèmes solvants.

Acides.	Position des carboxyles.	Systèmes solvants.		
		Butanol/ acide acétique R <sub>F</sub> .	Éthanol/ ammoniaque R <sub>G</sub> .	Phénol/ isopropanol/ acide formique R <sub>F</sub> .
Benzoïque .....	1	0,88-0,91	1,7 -1,9	0,85-0,90
Téréphtalique.....	1, 4	0,85-0,88	1,22-1,28	0,80-0,81
Isophtalique.....	1, 3	0,85-0,88	1,22-1,28	0,80-0,81
Orthophtalique.....	1, 2	0,75-0,77	1	0,80-0,81
Trimésique.....	1, 3, 5	0,82-0,83	0,25	0,65-0,67
Trimellitique .....	1, 2, 4	0,67-0,70	0,13	0,65-0,67
Hemimellitique.....	1, 2, 3	0,48-0,51	0,11	0,65-0,67
Mellophanique.....	1, 2, 4, 6	0,50-0,53	0	0,48-0,50
Pyromellitique.....	1, 2, 4, 5	0,27-0,30	0	0,48-0,50
Prenhitique.....	1, 2, 3, 4	0,21-0,24	0	0,48-0,50
Pentacarboxylique.....	-	0,18-0,21	0	0,30-0,34
Mellitique (hexacarboxylique) ..	-	0,09-0,11	0	0,18-0,22

N. B. — Ces valeurs correspondent à la température ambiante (20° C).  
On donne seulement, pour le deuxième système solvant, les valeurs de R<sub>G</sub> parce que le front du solvant sort de la feuille lorsque la séparation est convenable.

De plus, ayant établi la courbe d'adsorption pour une solution de concentration connue de l'acide dans la soude N/100, on calcule facilement la quantité de substance portée par la tache, ce qui rend possible un dosage.

Dans le cas particulier de la tache unique donnée par le mélange isotéréphtalique, l'absorption ultraviolette permet aussi l'analyse quantitative selon des procédés connus.

Les acides utilisés au cours de ces essais proviennent pour la plupart de l'oxydation permanganique d'hydrocarbures aromatiques purs. Dans le cas d'acides très solubles dans l'eau, la séparation finale de l'acide libre contenu dans une solution aqueuse de sels de potassium est grandement facilitée par l'emploi d'une colonne de « Permutite 50 ».



Dans ces conditions la préparation peut porter sur quelques centigrammes d'hydrocarbure (microoxydation).

Nous avons pu constater par chromatographie la présence de faibles impuretés dans les acides purifiés venant de l'oxydation des polyméthylbenzènes et également séparer les divers acides de l'oxydation de carbures polynucléaires (pyrène, acénaphène).

La méthode ainsi mise au point est de nature à faciliter considérablement l'étude du mécanisme de l'oxydation de la houille et des corps graphitoïdes.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) P. BOULANGER et G. BIZERTE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 696; 32, 1950, p. 601.

(<sup>2</sup>) A. N. ROY et C. H. HOWARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3239; W. FUSCH et W. STENGEL, *Ann. Chem.*, 478, 1930, p. 267.

(<sup>3</sup>) W. A. BONE, L. MORTON et S. WARD, *Proc. Roy. Soc., A*, 127, 1930, p. 480.

(<sup>4</sup>) R. S. MONTGOMERY et P. J. SIENKNECHT, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1955, p. 1274.

(<sup>5</sup>) *Brennstoff Chemie*, 17-18, 1954, p. 275.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Susceptibilités magnétiques de la molécule de naphthalène à — 195°*. Note (\*) de M<sup>me</sup> NICOLE LUMBROSO et M. ADOLPHE PACAULT, présentée par M. Paul Pascal.

Les résultats d'une étude cristallographique récente nous ont permis de calculer les susceptibilités magnétiques principales de la molécule de naphthalène à — 195° (<sup>1</sup>).

Les susceptibilités magnétiques principales de certains cristaux organiques varient avec la température (<sup>2</sup>). Parmi les causes explicatives de cette variation deux retiennent plus particulièrement l'attention :

1° la libration des molécules dans le cristal autour de leurs axes principaux d'inertie;

2° la variation de l'orientation des molécules au sein du cristal. La libration peut être appréciée dans certains cas au moyen du spectre X (<sup>3</sup>) ou du spectre Raman (<sup>4</sup>).

La variation de l'orientation des molécules dans le cristal que laissait présager la forte anisotropie de dilatation du benzène et du naphthalène (<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>) a été tout récemment déterminée pour la première fois par Kozhin et Kitaigorodskii (<sup>7</sup>) qui viennent de publier la structure du naphthalène à — 195° C.

Ils trouvent pour la maille monoclinique :

*Axes du système monoclinique.*

A 20° C,		A — 195° C.	
$a = 8,218 \pm 0,01 \text{ \AA.}$	$c = 8,640 \pm 0,01,$	$a = 8,018 \pm 0,01 \text{ \AA.}$	$c = 8,6168 \pm 0,01$
$b = 5,990 \pm 0,01,$	$\beta = 122^{\circ}55' \pm 10',$	$b = 5,938 \pm 0,01,$	$\beta = 124^{\circ}40' \pm 10'.$

et pour les cosinus directeurs d'une des deux molécules centrosymétriques contenues dans la maille :

	A 20° C.			A - 195° C.		
	D'après Robertson (8).			D'après Kozhin et Kitaigorodskii (7).		
	L.	M.	N.	L.	M.	N.
<i>a</i> .....	-0,4350	0,3217	0,8410	-0,4681	0,2817	0,8875
<i>b</i> .....	-0,2128	0,8709	-0,4428	-0,2128	0,8813	-0,4188
<i>c</i> .....	+0,8750	0,3718	0,3102	0,8552	0,3791	0,3509

Pour expliquer la variation des susceptibilités cristallines avec la température, l'accent avait été mis dans un premier travail (2) sur l'influence de la libration. L'étude récente que nous venons de publier sur le benzène (1), (9) et les résultats de Kozhin et Kitaigorodskii (7) nous incitent à accorder l'influence prépondérante à la modification de l'orientation moléculaire avec la température.

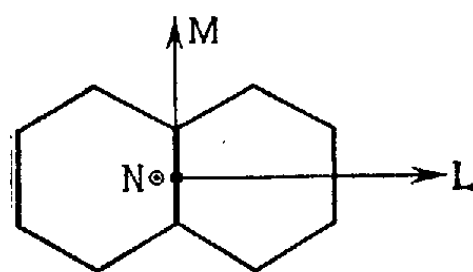


Fig. 1. — Axes de la molécule de naphthalène.

L'étude approfondie du naphthalène confirme ce point de vue.

Les susceptibilités magnétiques principales du cristal de naphthalène ont été déterminées par la méthode du couple maximum, due à Krishnan (10).

On obtient en prenant pour susceptibilité moyenne du naphthalène (*fig. 2*) :

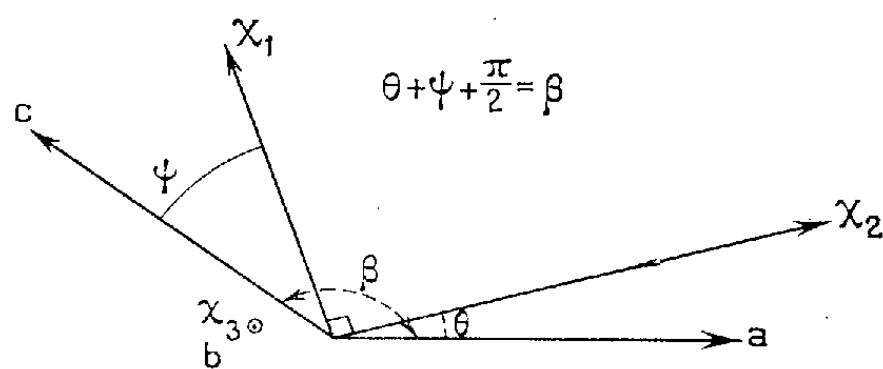


Fig. 2.

$$\bar{\chi} = -93,6 \cdot 10^{-6}.$$

A 20° C.			A - 195° C.		
$\chi_1 = -54,4 \cdot 10^{-6}$ ,	$\chi_2 = -150,0 \cdot 10^{-6}$ ,	$\theta = 20^\circ 42' \pm 25'$ ,	$\chi_1 = -53,0 \cdot 10^{-6}$ ,	$\chi_2 = -151,6 \cdot 10^{-6}$ ,	$\theta = 23^\circ 30' \pm 40'$ .
$\chi_3 = -76,4 \cdot 10^{-6}$ ,			$\chi_3 = -76,2 \cdot 10^{-6}$ ,		

A la variation de l'angle  $\beta$  en fonction de la température correspond naturellement une variation de l'angle  $\theta$ , c'est-à-dire une modification de la position des axes magnétiques par rapport aux axes cristallographiques.

Du fait de la variation simultanée de  $\beta$  et de  $\theta$ ,  $\psi$  varie peu, d'un degré environ. La variation de l'angle  $\theta$  est délicate à mettre en évidence; sur les petits

cristaux utilisés dans une étude précédente <sup>(2)</sup> elle n'était pas décelable. Il a fallu pour la mesurer utiliser de gros cristaux ayant des arêtes longues de 1 cm environ. En utilisant une lunette de grossissement 5 environ, munie d'un réticule tournant donnant sur les mesures d'angle une précision de 3', on peut mettre en évidence, à la suite d'un grand nombre de mesures, une variation de  $\Delta\theta$  de l'angle  $\theta$  entre  $-195$  et  $20^\circ\text{C}$  :

$$\Delta\theta = \theta_{-195} - \theta_{20} = 2^\circ 48' \pm 15'.$$

La mesure de l'angle  $\theta$ , effectuée soit par la méthode de Krishnan <sup>(10)</sup>, soit par mesure directe (angle de  $\alpha$  avec la normale à la direction du champ) a donné

$$\theta_{20} = 20^\circ 42' \pm 25'.$$

Il vient alors

$$\theta_{-195} = 23^\circ 30' \pm 40'.$$

Compte tenu des données magnétiques cristallines précédentes on obtient aisément les susceptibilités principales de la molécule de naphthalène.

A $20^\circ\text{C}$ .	A $-195^\circ\text{C}$ .
$K_1 = -54,7 \cdot 10^{-6}$ ,	$K_1 = -54,7 \cdot 10^{-6}$ ,
$K_2 = -52,6 \cdot 10^{-6}$ ,	$K_2 = -52,8 \cdot 10^{-6}$ ,
$K_3 = -173,5 \cdot 10^{-6}$ ,	$K_3 = -173,3 \cdot 10^{-6}$ .

On notera, en observant le tableau I, l'importance de la valeur de  $\theta$  sur le calcul des susceptibilités moléculaires. On constate en effet que celles-ci varient notablement lorsque  $\Delta\theta$  varie de 0 à  $3^\circ$ . La mesure de  $\theta$  doit donc retenir toute l'attention.

TABLEAU I.

	$20^\circ\text{C}$ .	$-195^\circ\text{C}$ .			
	$\theta = 20^\circ 42'$ .	$\theta = 20^\circ 42'$ .	$\theta = 22^\circ 06'$ .	$\theta = 23^\circ 30'$ .	$\theta = 23^\circ 45'$ .
		$\Delta\theta = 0$ .	$\Delta\theta = 1^\circ 24'$ .	$\Delta\theta = 2^\circ 48'$ .	$\Delta\theta = 3^\circ 03'$ .
$K_1$ .....	54,7	53,3	54	54,7	54,8
$K_2$ .....	52,6	56,3	54,6	52,8	52,5
$K_3$ .....	173,5	171,2	172,2	173,3	173,5
$\Delta K$ .....	119,8	117,6	119,9	119,5	119,9

Toutes les susceptibilités sont données au facteur  $-10^6$  près.

Des résultats précédents il ressort que les susceptibilités moléculaires du naphthalène sont indépendantes de la température. L'influence de la libration est très faible et n'excède pas le domaine des erreurs d'expérience comme nous l'avons montré ailleurs <sup>(9)</sup>.

La constance de l'anisotropie précise qu'aucun phénomène électronique n'apparaît dans ces cristaux à basse température, ce qui est d'ailleurs conforme aux travaux de Marchand <sup>(11)</sup> suivant lesquels un tel phénomène lié à l'apparition des bandes se substituant aux niveaux énergétiques n'apparaît que pour des particules dont les dimensions excèdent  $40 \text{ \AA}$ .

En utilisant cette constance des susceptibilités moléculaires en fonction de la température, il est alors possible de déterminer magnétiquement avec une bonne approximation l'orientation des molécules dans un cristal à n'importe quelle température, comme nous l'avons d'ailleurs fait pour le benzène<sup>(9)</sup>.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) A. PACAULT, B. LEMANCEAU et J. JOUSSOT-DUBIEN, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1305; J. HOARAU, M<sup>me</sup> N. LUMBROSO et A. PACAULT, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1702; J. HOARAU, J. JOUSSOT-DUBIEN, B. LEMANCEAU, N. LUMBROSO et A. PACAULT, *Cahier de Physique*, **74**, 1956, p. 34.

(<sup>2</sup>) N. LUMBROSO, *Thèse*, Paris, 1955; *Ann. Chimie*, 1956.

(<sup>3</sup>) D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta Cryst.*, **9**, 1956, p. 915.

(<sup>4</sup>) FRUHLING, *Thèse*, Paris, 1950.

(<sup>5</sup>) KOZHIN et KITAIGORODSKII, *Zhur. Fiz. Khim.*, **29**, 1955, p. 2074.

(<sup>6</sup>) KOZHIN et KITAIGORODSKII, *Zhur. Fiz. Khim.*, **27**, 1953, p. 534.

(<sup>7</sup>) KOZHIN et KITAIGORODSKII, *Zhur. Fiz. Khim.*, **29**, 1955, p. 1897.

(<sup>8</sup>) ABRAHAMS, ROBERTSON et WHITE, *Acta Cryst.*, **2**, 1949, p. 233.

(<sup>9</sup>) PACAULT, HOARAU, JOUSSOT-DUBIEN, LEMANCEAU et N. LUMBROSO, *Le diamagnétisme du benzène*, *Symposium « From Benzen to Carbon »*, Buffalo, juin 1957.

(<sup>10</sup>) K. KRISHNAN et S. BANERJEE, *Trans. Roy. Soc. London*, **A 234**, 1935, p. 265.

(<sup>11</sup>) MARCHAND, *Thèse*, Paris, 1956.

CHIMIE DES MACROMOLÉCULES. — *Sur le caoutchouc greffé par le polyméthacrylate de méthyle. Mécanisme de greffage.* Note (\*) de MM. WALDEMAR KOBRYNER et ALBERT BANDERET, transmise par M. Paul Pascal.

De l'étude approfondie du produit obtenu en faisant polymériser en émulsion le méthacrylate de méthyle en présence d'un latex de caoutchouc d'hévéa à l'aide d'un catalyseur de type peroxydique, on peut préciser le mécanisme du greffage. Il apparaît que le caoutchouc forme un radical libre de type allylique, relativement stable, dont le seul rôle est d'arrêter, en les fixant sur lui, les chaînes polyméthacryliques en croissance.

Dans une précédente Note (<sup>1</sup>) nous avons décrit les méthodes permettant, d'une part la séparation du polyméthacrylate de méthyle (P.M.M.) libre ayant polymérisé au sein d'un latex de caoutchouc naturel et d'autre part l'isolement des chaînes latérales du P. M. M. greffé sur ce caoutchouc. Les deux polymères ont été fractionnés et leurs courbes de distribution déterminées. Étant donné qu'au cours de l'isolement, l'ozone, dont le rôle est de détruire le tronc caoutchoutique, provoque une légère dégradation des greffons polyméthacryliques, nous avons effectué une série de réactions témoins sur les mélanges : caoutchouc naturel-P. M. M. libre (fractions de poids moléculaires croissants) et établi une courbe de dégradation du P. M. M. en fonction de son poids moléculaire.

*Résultats.* — Nous désignerons par :

$[\eta]$ , viscosité intrinsèque dans le benzène à 20° C;

M, masse moléculaire déterminée par la formule <sup>(2)</sup>;

$$[\eta] = 8,35 \cdot 10^{-3} M^{0,73}$$

$f$ , facteur de correction de dégradation :

$$f = \frac{M \text{ avant la dégradation}}{M \text{ après la dégradation}};$$

M corrigé = M  $f$ ;

P %, poids de la fraction en pour-cent du poids total.

Le tableau I représente les résultats obtenus par fractionnement du P. M. M. libre (extrait par l'acétone, précipité par l'hexane); le tableau II représente les résultats obtenus par fractionnement du P. M. M. greffé.

TABLEAU I.

*Fractionnement du P. M. M. libre* (M moyenne 418 000).

$[\eta]$ .....	32	43	63	87	108	136	163	171	204	284
M. $10^{-3}$ .....	81	121	205	319	429	589	754	805	1025	1613
P (%).....	4,81	3,34	17,07	14,9	13,53	17,27	15,96	2,99	6,28	3,85

TABLEAU II.

*Fractionnement du P. M. M. greffé* (M corrigée moyenne 274 000).

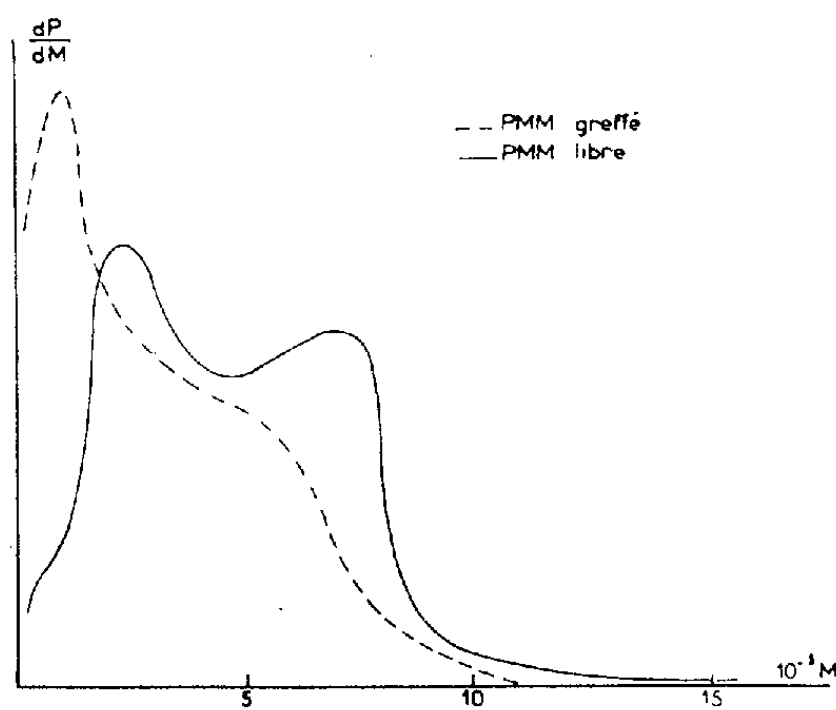
$[\eta]$ .....	15	20	25	34	43	52	69	81	110	122	182
M. $10^{-3}$ ...	27,8	42,6	57,8	88	121	157	232	289	440	507	877
$f$ .....	1,02	1,04	1,06	1,09	1,13	1,16	1,23	1,26	1,31	1,34	1,36
M corr.											
$10^{-3}$ ....	28,4	44,2	61	96	137	182	285	365	576	680	1200
P (%)....	4,78	4,78	5,26	9,56	7,18	7,18	12,92	18,18	19,62	5,76	4,78

En comparant les poids moléculaires moyens du P. M. M. libre et du P. M. M. greffé, ainsi que ceux des fractions extrêmes des deux produits on s'aperçoit que les chaînes polyméthacryliques sont plus longues dans le P. M. M. libre. Or des études portant sur le latex auquel on avait incorporé du méthacrylate de méthyle ont montré qu'il ne contient guère de particules de P. M. M. pur <sup>(3)</sup>. On ne peut donc attribuer cette différence des poids moléculaires à la présence dans le P. M. M. libre de chaînes particulièrement longues qui auraient pris naissance dans des micelles de P. M. M. pur.

Nous croyons essentiel de remarquer que seuls certains catalyseurs de polymérisation permettent effectivement le greffage du P. M. M. sur le caoutchouc <sup>(4)</sup>. Ce sont ceux qui permettent la vulcanisation alors que d'autres catalyseurs tels l'azobisisobutyronitrile ne permettent ni le greffage ni la vulcanisation.

La vulcanisation se faisant par la recombinaison de deux radicaux polyisopréniques <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup> il faut admettre que seuls les catalyseurs de la première catégorie sont capables de les former. C'est dire que ces radicaux polyisopréniques ne peuvent se former par transfert à partir d'une chaîne de P. M. M. dont la réactivité ne dépend pas de la nature de l'initiateur.

Par ailleurs, on a souvent rapproché la structure des macroradicaux polyisopréniques de celle de radicaux allyliques stabilisés par résonance, susceptibles de se recombinaison entre eux ou à une chaîne en croissance, mais incapables d'initier une polymérisation <sup>(7)</sup>.



On sait d'autre part, que la terminaison du P. M. M. peut se faire soit par la recombinaison, soit par le disproportionnement des chaînes en croissance.

On peut donc supposer qu'au cours d'une réaction de greffage les chaînes en croissance se combinent aux macroradicaux polyisopréniques en donnant des chaînes nécessairement plus courtes que celles obtenues par la recombinaison de deux chaînes en croissance. L'examen des courbes de distribution indique pour le P. M. M. libre une courbe à deux maxima qui pourraient correspondre à deux modes de terminaison, tandis que celle du P. M. M. greffé ne présente qu'un seul maximum. En désignant par :

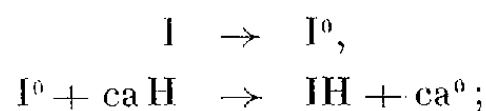
I, la molécule d'initiateur;

M, la molécule de monomère;

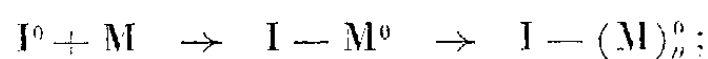
caH, la molécule de caoutchouc (H étant l'hydrogène mobile);

on peut résumer ainsi le mécanisme proposé :

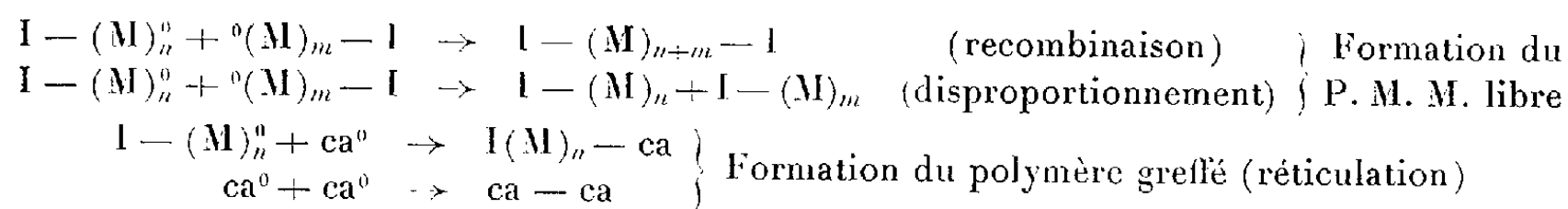
— Formation des radicaux :



— Propagation :



— Terminaison :



(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) A. BANDERET et W. KOBRYNER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 609.

(<sup>2</sup>) G. V. SCHULZ et MAYERHOFF, *Makromolekulare Chemie*, 7, 1952, p. 294.

(<sup>3</sup>) G. F. BLOOMFIELD, P. MCL SWIFT, *J. Appl. Phys.*, 5, 1955, p. 609.

(<sup>4</sup>) G. F. BLOOMFIELD, F. M. MERETT, F. S. POPHAM et P. MCL SWIFT, *Proc. of the Third Rubb. Tech. Conf.*, 1954, p. 185.

(<sup>5</sup>) G. S. MOORE et W. F. WATSON, *Rub. Chem. Techn.*, 30, 1957, p. 11.

(<sup>6</sup>) O. LORENZ et W. SCHEELE, *Rub. Chem. Techn.*, 29, 1956, p. 901.

(<sup>7</sup>) P. BARTLETT et R. ALTSCHUL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 816.

#### CHIMIE THÉORIQUE. — Contribution à la théorie de la coordinence 8.

Note (\*) de M. CAMILLE DUCULOT, présentée par M. Louis de Broglie.

La détermination des orbitales des liaisons émanant d'un atome à haut nombre de coordination est accessible dans la théorie quantique des valences dirigées par l'emploi de la théorie des groupes.

Les orbitales des liaisons hybrides dirigées  $\vec{\Psi} = \Lambda^{-1} \vec{\Phi}$  forment un ensemble orthonormé appartenant au module des fonctions construites sur une base d'orbitales atomiques sphériques, en sorte que  $R_i \vec{\Psi} = P_i \vec{\Psi}$  et  $R_i \vec{\Phi} = \Lambda P_i \Lambda^{-1} \vec{\Phi}$  soient vérifiées simultanément. Les matrices  $P_i (i = 1, \dots, g)$  engendrées par les  $g$  opérations de symétrie  $R_i$  du groupe attribué à la molécule, définissent la représentation  $\Xi$  que  $\Lambda$  ramène à la forme canonique (<sup>1</sup>). L'expression analytique du critère de force des orbitales selon Pauling détermine les angles que forment les liaisons. L'analyse des représentations  $J$  induites dans les orbitales atomiques, figure au tableau I dans lequel  $\Gamma$  désigne la représentation associée à l'axe polaire d'ordre  $p$  de la molécule, et s'identifie dès lors à la représentation relative à la composante vectorielle  $M_z$  du moment électrique.

Ces considérations sont appliquées à  $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , exemple familier où la preuve expérimentale de la coordinance 8 est bien établie, et molécule à laquelle on peut attribuer *a priori* le groupe  $O_h$  (cube),  $D_{3d}$  (antiprisme) ou  $D_{2d}$  (dodécaèdre à faces triangulaires) dont l'analyse des représentations  $\Xi$  respectives indique :  $A_{1g} + A_{2u} + F_{1g} + F_{2g}$ ,  $A_1 + B_2 + E_1 + E_2 + E_3$  et  $2A_1 + 2B_1 + 2E$ . Par conséquent, si l'on note que l'atome de molybdène ( $Z = 42$ ) — dans son état normal — ne comporte pas d'électron  $f$ , on est d'abord amené à interpréter la structure de son dérivé dans les seuls groupes

$D_{4d}$  et  $D_{2d}$  puisque le tableau I signale que la structure dans le groupe  $O_h$  exige la participation d'électrons  $f$ . Les tableaux II et V résument les résultats obtenus, en indiquant, pour les différents modes d'hybridation, les 28 valeurs angulaires (seules les valeurs relatives aux orbitales stables sont indiquées) et

TABLEAU I.

$s$ $J_s$	$s$ $A_1(\frac{1}{g})$			
$p$ $J_p$	$p_x \ p_y$ $E_1(\frac{1}{u})$	$p_z$ $\Gamma(\frac{1}{u})$		
$d$ $J_d$	$d_z$ $A_1(\frac{1}{g})$	$d_{z+x} \ d_{z+y}$ $E_1 \Gamma(\frac{1}{g})$	$d_{xy} \ d_{x+y}$ $E_2(\frac{1}{g})$	
$f$ $J_f$	$f_z$ $\Gamma(\frac{1}{u})$	$f_x \ f_y$ $E_1(\frac{1}{u})$	$f_{z(x+y)} \ f_{xyx}$ $E_2 \Gamma(\frac{1}{u})$	$f_+ \ f_-^{(*)}$ $E_3(\frac{1}{u})$

$[p_x p_y p_z] F_1, \quad [d_z d_{xy}] E_2, \quad [d_{x+y} d_{z+x} d_{z+y}] F_2$   
 $[f_x f_y f_z] F_1, \quad [f_+ f_- f_{z(x+y)}] F_2, \quad [f_{xyz}] A_2 \text{ dans groupe O}$

(\*) Notation de Coulson (6).

les forces  $\omega$  des liaisons. Il en résulte que les orbitales de l'antiprisme sont donc les plus stables, ce qui est en désaccord avec les mesures expérimentales aux rayons X (2). En considérant les états excités du molybdène dans lesquels figurent des électrons  $f$ , on détermine un mode d'hybridation  $spd^2.d(pf)^2f$  dans le groupe  $D_{2d}$ , avec possibilité de formation de deux orbitales II, l'une d'elles étant forte [au sens de Kimball (3)], construites sur les orbitales atomiques  $d_z$  ( $\sigma$  liante inutilisée) et  $d_{x+y}$  ( $\sigma$  antiliante), conférant à la molécule le diamagnétisme et des valeurs angulaires en excellent accord avec les mesures expérimentales respectives (4), (2) ainsi qu'en témoigne notamment le tableau III.

TABLEAU II.

$sp^3 d^1 \dots$	73°,21	115°,18	142°,16	2,979
$p^3 d^3 \dots$	60,39	91,08	148,14	2,698
$n \dots \dots$	16	4	8	$\omega$

TABLEAU III.

$n$ .	Théorie.	Expérience.
14...	74°,20	73°,42 (*)
4...	95,36	95,36
4...	126,52	129,50
2...	143,28	138,55
4...	147,24	147,23

(\*) Valeurs moyennes (5) des angles.

Les fonctions d'onde sont écrites au tableau IV.

Ainsi, les liaisons  $\sigma$  de valence du molybdène dans  $Mo(CN)_8$  contiennent des électrons  $f$  et elles pourraient être stabilisées par l'existence éventuelle de liaisons II : la première de ces propriétés étaye le concept intuitif de Penney et Anderson (4) sur la valence 8, tandis que la seconde devrait être invoquée pour



désigner *a priori*, parmi les hybridations vérifiant le postulat de Pauling, celle qui rend compte de la structure de cette molécule.

TABLEAU IV.

$$\Psi_1 = \frac{1}{2}f_{z(x+y)} + \frac{1}{2}d_{xy} + \frac{1}{\sqrt{2}}(0,675p_x + 0,737f_+)$$
$$\Psi_2 = \frac{1}{2}f_{z(x+y)} - \frac{1}{2}d_{xy} - \frac{1}{\sqrt{2}}(0,675p_x - 0,737f_-)$$
$$\Psi_3 = \frac{1}{2}f_{z(x+y)} + \frac{1}{2}d_{xy} - \frac{1}{\sqrt{2}}(0,675p_x + 0,737f_-)$$
$$\Psi_4 = \frac{1}{2}f_{z(x+y)} - \frac{1}{2}d_{xy} + \frac{1}{\sqrt{2}}(0,675p_x - 0,737f_+)$$

$$\left. \begin{array}{l} \Psi_5 = \frac{1}{2}s + \frac{1}{2}p_z - \frac{1}{\sqrt{2}}d_{z+y} \\ \Psi_6 = \frac{1}{2}s + \frac{1}{2}p_z + \frac{1}{\sqrt{2}}d_{z+y} \\ \Psi_7 = \frac{1}{2}s - \frac{1}{2}p_z - \frac{1}{\sqrt{2}}d_{z+x} \\ \Psi_8 = \frac{1}{2}s - \frac{1}{2}p_z + \frac{1}{\sqrt{2}}d_{z+x} \end{array} \right\} \omega = 2,512$$

$$\left. \begin{array}{l} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{array} \right\} \omega = 3,317$$

TABLEAU V.

$\alpha$	8(*)		90	56°44	62°50				
$\beta$	4		62°53	107°05	87°30				
$\gamma$	2	78°28	54°14	36°22	75°29		78°28		54°14
$\delta$	4		90	109°28	75°29	154°30		109°28	
$\varepsilon$	4	126°52	142°23	154°30	109°28		126°52		142°23
$\xi$	2		180	109°28	109°28	36°22		109°28	
$\eta$	4		117	126°33	163°01				
<hr/>									
$\omega$	4	2,51	2,69	2,43	2,18	2,05	2,51	2,00	2,66
$\omega'$	4	1,25	2,66	2,05	2,00	1,47	1,64	1,69	1,66

(\*) Multiplicité des angles  $\alpha, \dots, \eta$  dans les hybridations  $sp^3d^4$ .

(\*) Séance du 22 juillet 1957.  
(1) GARNIR, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, 1946, p. 360; GARNIR et TOUSSAINT, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 32, 1947, p. 508.  
(2) HOARD et NORDSIECK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2853.  
(3) *J. Chem. Phys.*, 8, 1940, p. 188.  
(4) *Trans. Farad. Soc.*, 33, 1937, p. 1363.  
(5) PAULING, *Nature de la liaison chimique*, Presses Universitaires de France, 1949, p. 111.  
(6) *J. Chem. Soc.*, 703, 1956, p. 3650.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation de solutions solides cubiques de la zircone.*

Note (\*) de MM. JOCHEN STÖCKER et ROBERT COLLONGUES, présentée par M. Georges Chaudron.

On sait que la forme cubique de la zircone peut être stabilisée par mise en solution solide de chaux, de magnésie ou d'oxydes de terres rares <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>.

Nous nous proposons de montrer qu'en réalité de nombreux oxydes de métaux bivalents ou trivalents permettent de stabiliser au moins partiellement la zircone cubique.

Nous avons préparé des solutions solides  $\text{ZrO}_2\text{-MO}$  et  $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$  contenant de 10 à 50 % d'oxyde d'addition en utilisant la méthode de coprécipitation à l'état amorphe décrite dans de précédentes publications <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>. Nous avons ainsi obtenu des zircons cubiques stabilisés :

1° Par des oxydes de métaux bivalents : la magnésie, les protoxydes de fer, de manganèse et de nickel; les oxydes de cadmium et de zinc.

Dans le cas des solutions solides  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-NiO}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-CdO}$  et  $\text{ZrO}_2\text{-ZnO}$ , la cristallisation du coprécipité est effectuée par chauffage à 750° dans l'air pendant 5 mn. Après cristallisation on n'observe sur le diagramme de Debye-Scherrer que les interférences d'une phase cubique (*fig. 1 a*). Aucune des interférences de la zircone monoclinique n'apparaît. Le diagramme de la zircone cubique stabilisée ainsi obtenue présente des raies relativement larges (*fig. 1 a*), mais il est facile de le distinguer du diagramme de la zircone quadratique.

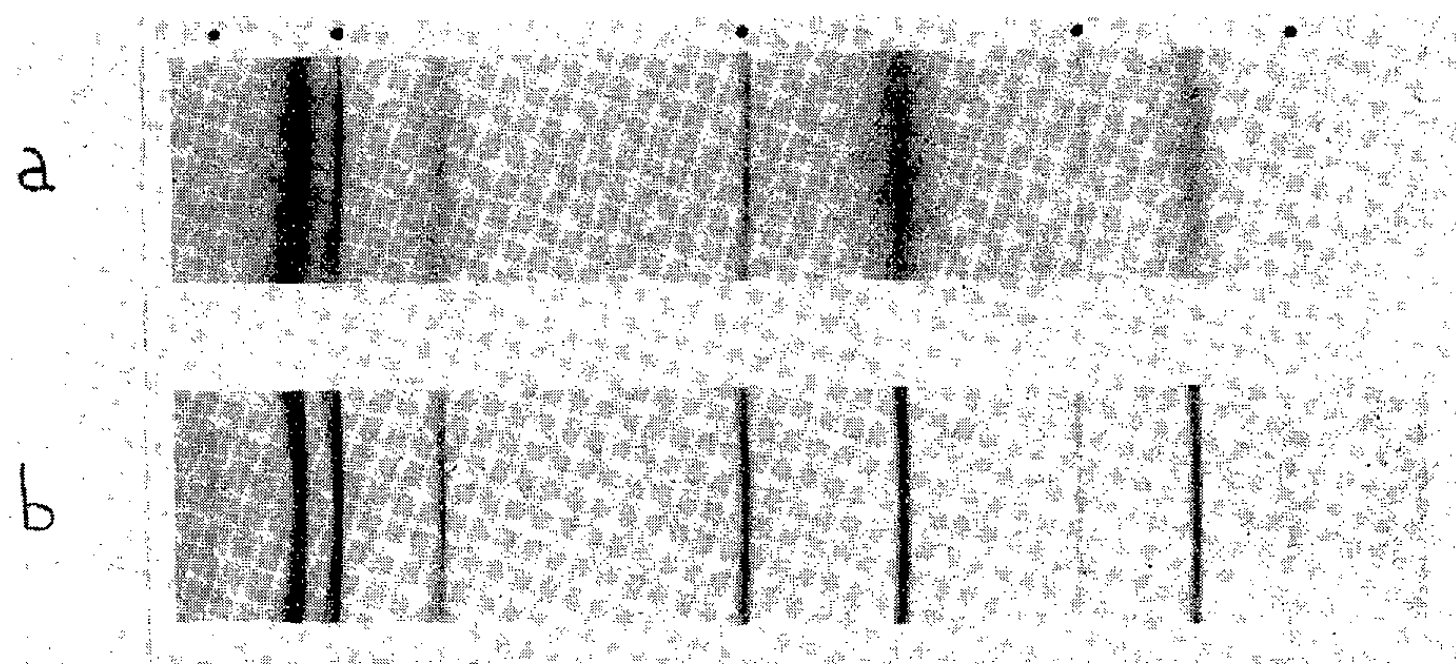


Fig. 1. — Diagrammes de Debye-Scherrer des solutions solides. *a.*  $\text{ZrO}_2\text{—}20\%$   $\text{MgO}$  après cristallisation à 750° dans l'air; *b.*  $\text{ZrO}_2\text{—}20\%$   $\text{MnO}$  après cristallisation à 750° dans l'hydrogène. Les raies de l'étalon  $\text{ClNa}$  sont marquées par un point.

Dans le cas des solutions solides  $\text{ZrO}_2\text{-FeO}$  et  $\text{ZrO}_2\text{-MnO}$ , le fer et le manganèse sont à l'effet trivalent dans le précipité. La cristallisation est

alors effectuée par chauffage rapide à  $750^{\circ}$  dans l'hydrogène. Dans ce cas, les raies du diagramme de Debye-Scherrer de la phase cubique sont d'une grande finesse (*fig. 1 b*). Nous pensons que cette amélioration de l'état de cristallisation résulte de l'intervention simultanée au cours du chauffage de deux processus exothermiques : la cristallisation du coprécipité et la réduction par l'hydrogène.

2° Par des oxydes de métaux trivalents : l'alumine, les sesquioxydes de fer, de manganèse, de chrome et de vanadium.

Dans ce cas également, la cristallisation du coprécipité est effectuée par chauffage à  $750^{\circ}$  dans l'air pour les solutions solides  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{ZrO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ;  $\text{ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  et dans l'hydrogène pour les solutions solides  $\text{ZrO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ .

La formation de la solution solide est révélée par la variation du paramètre cristallin de la zirconne cubique. Le remplacement de l'ion  $\text{Zr}^{4+}$  de rayon  $0,80 \text{ \AA}$  par des ions plus petits ( $\text{Al}^{3+} = 0,57 \text{ \AA}$ ;  $\text{Fe}^{3+} = 0,67 \text{ \AA}$ ;  $\text{Mn}^{3+} = 0,70 \text{ \AA}$ ;  $\text{V}^{3+} = 0,75 \text{ \AA}$ ) provoque une contraction de la maille de la zirconne. Par exemple le paramètre des solutions solides  $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  diminue depuis  $a = 5,10 \text{ KX}$  pour la zirconne pure <sup>(5)</sup> jusqu'à  $a = 5,09 \text{ KX}$  pour la solution solide à 5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $a = 5,02 \text{ KX}$  pour la solution solide à 15 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (*fig. 2 a et b*). Les paramètres des solutions solides limites préparées sont :  $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  :  $5,02 \text{ KX}$ ;  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  :  $5,08 \text{ KX}$ ;  $\text{ZrO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  :  $5,06 \text{ KX}$ .

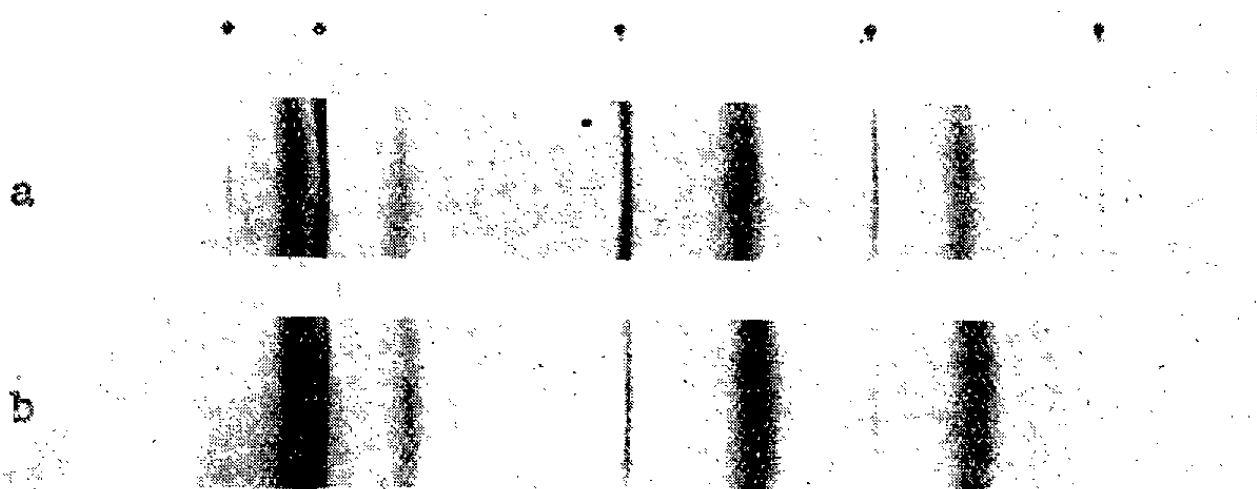


Fig. 2. — Diagrammes de Debye-Scherrer de la zirconne cubique stabilisée par mise en solution solide du sesquioxyde de fer. *a*.  $\text{ZrO}_2 + 5 \text{ \% Fe}_2\text{O}_3$ ; *b*.  $\text{ZrO}_2 + 15 \text{ \% Fe}_2\text{O}_3$ . On note la variation du paramètre. Les raies de l'étalon ClNa sont marquées par un point.

Dans aucun des systèmes étudiés, il ne se forme de composé de type  $\text{ZrO}_2\text{.MO}$  ou  $\text{ZrO}_2\text{.M}_2\text{O}_3$ . En particulier l'existence du composé  $\text{ZrO}_2\text{.CdO}$  précédemment signalé <sup>(6)</sup> nous paraît improbable.

Toutes les solutions solides cubiques étudiées sont métastables à basse température; leur décomposition commence dès  $850^{\circ}$  et est totale à  $1000^{\circ}$ . Certaines d'entre elles sont régénérées par chauffage à plus haute tempé-

rature. C'est la phase cubique  $\text{ZrO}_2\text{-MnO}$  qui est régénérée à la température la plus basse ( $1250^\circ$ ). Au contraire, à  $1250^\circ$ , la solution solide cubique  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$  est instable (*fig. 3 a et b*). Ce résultat est en bon accord avec ceux de Dietzel (<sup>7</sup>) : dans le diagramme d'équilibre zircon-magnésie, le domaine de stabilité de cette phase cesse au-dessous de  $1300^\circ$ . Elle est régénérée par chauffage à  $1750^\circ$  (*fig. 3 c*).

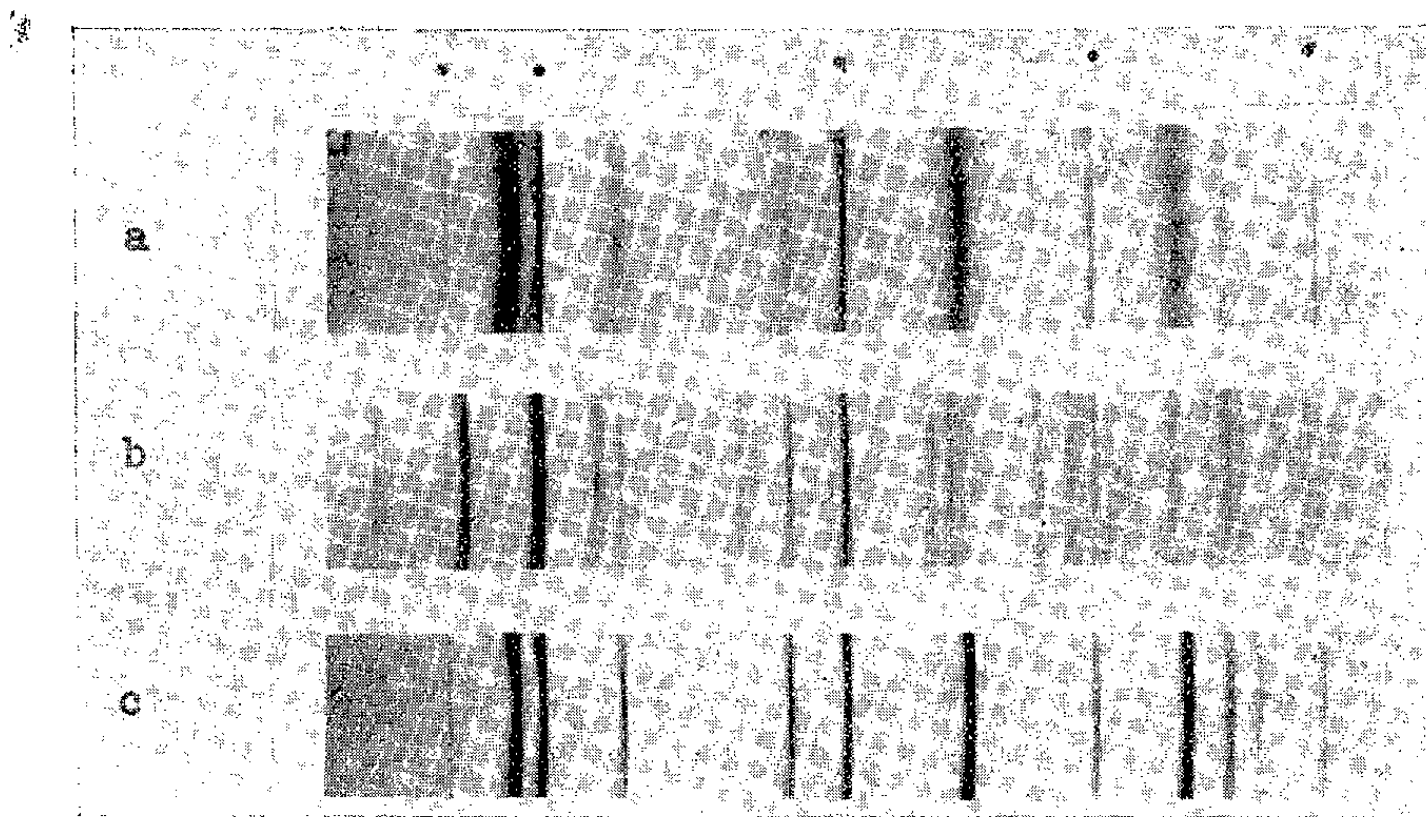


Fig. 3. — Étude par les diagrammes de Debye-Scherrer de la formation et de la décomposition de la zircon cubique stabilisée par la magnésie. *a*. Formation de la phase cubique après chauffage du coprécipité des deux oxydes à  $750^\circ$ ; *b*. Décomposition de la phase cubique en zircon monoclinique et magnésie par chauffage à  $1250^\circ$ ; *c*. Régénération de la phase cubique par chauffage à  $1750^\circ$ . Les raies de l'étalon de ClNa sont marquées par un point.

Nos expériences mettent donc en évidence la possibilité de préparer de nombreuses solutions solides cubiques de la zircon avec des oxydes de structures très différentes : cubique, hexagonale ( $\text{ZnO}$ ), rhomboédrique ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Ces phases sont métastables à basse température. Nous nous proposons, dans nos recherches ultérieures, de préciser la nature de ces solutions solides cubiques de la zircon avec des oxydes de métaux bivalents ou trivalents.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) O. RUFF et F. EBERT, *Z. anorg. Chem.*, 180, 1929, p. 19.

(<sup>2</sup>) F. BROWN et DUWEZ, *J. Amer. Cer. Soc.*, 38, 1955, p. 95.

(<sup>3</sup>) J. STÖCKER et R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 83.

(<sup>4</sup>) J. STÖCKER et R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 431.

(<sup>5</sup>) A. CHARLESBY, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 340.

(<sup>6</sup>) I. NARAY-SZABO, *Muegyetemi Közlemenyek*, 1, 1947, p. 30.

(<sup>7</sup>) A. DIETZEL et H. TORER, *Ber. D. K. G.*, 30, 1953, p. 22.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction aluminothermique du Borax.*Note (\*) de M. **RENÉ PEFFEN**, transmise par M. Jean-Lucien Andrieux.

Dans une Note précédente nous avons étudié la solubilité dans l'acide chlorhydrique des scories obtenues au cours de la réduction aluminothermique de l'anhydride borique en présence de l'oxyde de calcium. Nous avons montré alors que la solubilité de ces scories dépendait non seulement de leur teneur en oxyde de calcium, mais également des rapports molaires  $B_2O_3/Al_2O_3$  des quantités d'anhydride borique et de l'alumine combinées à cet oxyde.

Nous avons obtenu des résultats analogues en remplaçant l'oxyde de calcium par l'oxyde de sodium  $Na_2O$ .

Les mélanges réactionnels choisis contenaient 1 à 1,75 mole de borax et 2 at.-g d'aluminium. La technique opératoire utilisée restait identique à celle décrite précédemment.

En tenant compte de la quantité d'anhydride borique effectivement réduite nous pouvons calculer les compositions exactes des scories formées.

Celles-ci renferment, en moles pour-cent :

Essai n° 1 :	36,33	$B_2O_3$	31,60	$Al_2O_3$	32,07	$Na_2O$
» 2 :	42,35	»	25,51	»	32,14	»
» 3 :	45,56	»	21,69	»	32,75	»
» 4 :	48,10	»	19,00	»	32,90	»

Les résidus recueillis après épuisement total de toutes les matières solubles dans l'acide chlorhydrique contiennent les produits borés résultant de la réduction de l'anhydride borique et la fraction de scorie qui a résisté au traitement acide. L'importance de cette fraction peut être caractérisée soit par l'insoluble déterminé au cours de l'analyse du résidu, soit par le pourcentage d'alumine non éliminée. Dans le calcul de ce dernier il est tenu compte à la fois des résultats analytiques et des poids de substances préparées. Le chiffre trouvé est alors indépendant de la nature des produits borés obtenus et définit vraiment la solubilité des scories étudiées.

Les quatre scories décrites ci-dessus possédant sensiblement le même nombre de molécules d'oxyde de sodium, nous pouvons suivre la variation de leur solubilité en fonction des rapports molaires  $B_2O_3/Al_2O_3$  correspondants.

N° des essais.	$B_2O_3$ en moles $Al_2O_3$ .	Insolubles analytiques.	Pourcentages $Al_2O_3$ éliminée.
1.....	1,150	48,82	20,48
2.....	1,660	37,44	12,93
3.....	2,100	6,20	1,46
4.....	2,530	2,30	0,51

La solubilité de ces scories, dont la teneur en oxyde de sodium est inférieure à 40 %, croît continuellement avec les rapports  $B_2O_3/Al_2O_3$ . L'alumine peut être ainsi éliminée efficacement en choisissant des scories suffisamment riches en anhydride borique.

Les conclusions auxquelles nous venons d'aboutir sont tout à fait semblables à celles que nous avons formulées lors de notre étude des scories renfermant de l'oxyde de calcium.

Les résultats de l'essai n° 4 méritent d'être cités en détail.

Composition mélange réactionnel.	Composition scories en moles (%).	Résultats analytiques.	Rendement (%).
—	48,10 $B_2O_3$ /19,00	Insol % = 2,30	—
—	$Al_2O_3$ /32,90 $Na_2O$	Si % = traces	93,25
1,65 $B_4O_7 Na_2$ /2 Al	—	Fe % = 0,80	—
—	—	Al % = 6,78	—
—	—	B % = 89,22	—

Le rendement est calculé d'après l'aluminium réellement utilisé au cours de la réduction.

La richesse en bore du résidu recueilli dans l'essai n° 4 est comparable à celle du produit préparé par Moissan en réduisant l'anhydride borique par le magnésium <sup>(1)</sup>.

La quantité d'anhydride borique effectivement réduite dans cet essai n° 4 représente les 25 % de celle qui est contenue dans le borax du mélange réactionnel. Le reste, passe dans la scorie. Celle-ci étant facilement soluble dans l'acide chlorhydrique il est aisé de récupérer l'acide borique par cristallisations fractionnées en adoptant les techniques opératoires couramment utilisées pour extraire ce composé du borax ou de la colémanite.

*En conclusion*, la réduction aluminothermique du borax constitue une méthode intéressante qui permet d'extraire directement de ce minerai l'acide borique et un produit riche en bore.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(1) E. WEINTRAUB, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 16, 1909, p. 165-184.

(École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie, Grenoble.)

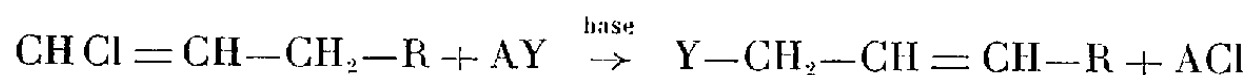
CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition allylique dans la série des acides chlorovinylacétiques*. Note (\*) de M. **ROGER VESSIÈRE**, transmise par M. Marcel Delépine.

En milieu basique, les nitriles, acides et esters chlorovinylacétiques donnent lieu à un phénomène de transposition allylique (prototropie). Ce phénomène

étudié par R. Rambaud sur les composés  $\alpha$ -chlorés (<sup>1</sup>), l'a été par nous-même sur les composés  $\beta$  et  $\gamma$ -chlorés (<sup>2</sup>) et (<sup>3</sup>).

La présente Note apporte, pour la série  $\gamma$ -chlorovinylacétique, quelques résultats nouveaux, d'ordre stéréochimique.

Nous avons constaté d'une façon générale que les réactions du type



conduisaient uniquement au composé crotonique substitué de structure trans quel que soit l'isomère chlorovinylacétique du départ.

1. *Action du carbonate de sodium sur les nitriles  $\gamma$ -chlorovinylacétiques cis et trans.* — Dans les deux cas, la réaction fournit un seul et même produit.

20 g de nitrile (cis ou trans) sont traités par 2 g de carbonate de sodium dans 200 ml d'eau. Le mélange est chauffé 10 h à reflux sous agitation. Après refroidissement on extrait à l'éther, sèche les extraits étherés et chasse le solvant.

On isole ainsi 6 à 8 g d'un liquide :  $E_{15}$  119-120°;  $d_4^{20}$ , 1,049;  $n_D^{20}$  1,477, ce liquide s'identifie au nitrile trans  $\gamma$ -hydroxycrotonique déjà obtenu par Van Dormaël (<sup>4</sup>) par action de la potasse sur le  $\beta$ -hydroxy- $\gamma$ -chlorobutane nitrile et par nous-même, par action du carbonate de sodium sur le nitrile  $\gamma$ -chlorocrotonique trans.

2. *Action de la soude sur les acides  $\gamma$ -chlorovinylacétiques cis et trans.* — Dans les deux cas s'observe une simple prototropie, laquelle conduit à l'acide  $\gamma$ -chlorocrotonique trans.

5 g d'acide  $\gamma$ -chlorovinylacétique (cis ou trans) sont agités à froid avec un léger excès d'une solution de soude à 4 %. Après acidification et extraction à l'éther, on isole 4,5 g de cristaux fondant, après recristallisation dans l'éther de pétrole, à 82-83° (<sup>5</sup>).

3. *Action du carbonate de sodium sur les esters  $\gamma$ -chlorovinylacétiques cis et trans.* — Dans les deux cas, une prototropie accompagne la double hydrolyse de l'ester. On obtient uniquement l'acide  $\gamma$ -hydroxycrotonique trans.

20 g d'ester (cis ou trans) sont traités par un léger excès d'une solution de carbonate de sodium à 20 %. Le mélange violemment agité, est chauffé à reflux jusqu'à obtention d'une seule phase.

Après acidification et extraction continue à l'éther, on isole 9,5 g de cristaux fondant à 107-108° (acétate d'éthyle) identiques à ceux déjà obtenus par R. Rambaud (<sup>1</sup>) et (<sup>6</sup>) par action de la soude sur les  $\gamma$ -acétoxycrotonates d'alcoyle ou les chlorohydroxybutyrates.

4. *Action de la diéthylamine sur les  $\gamma$ -chlorovinylacétates d'éthyle cis et trans.* — Dans les deux cas se forme le  $\gamma$ -diéthylaminocrotonate d'éthyle trans, et lui seul.

15 g d'ester (cis ou trans) dissous dans 50 ml d'éther sec sont mis en présence de 24 g de diéthylamine. On laisse au repos 4 jours. Après avoir filtré le chlorhydrate de diéthylamine



formé et chassé l'éther, on isole par distillation 9 g d'un liquide  $E_{12}$  105-106°;  $d_4^{20}$  0,9266;  $n_D^{20}$  1,4525, picrate fondant à 97-98° (alcool).

R. Rambaud <sup>(1)</sup> avait atteint ce même composé par action de la diétylamine sur le  $\gamma$ -bromocrotonate d'éthyle trans et nous-même, l'avions obtenu par action de cette même base sur le  $\gamma$ -chlorocrotonate d'éthyle trans.

(<sup>1</sup>) Séance du 29 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Bull. Soc. Chim.*, 5<sup>e</sup> série, 1, 1934, p. 1317.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 811.

(<sup>3</sup>) *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 20.

(<sup>4</sup>) *Mém. Acad. Roy. Belg., Classe des Sciences*, 20, fasc. 4, 1945.

(<sup>5</sup>) R. RAMBAUD et A. BROCHE, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 974.

(<sup>6</sup>) *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 475.

MINÉRALOGIE. — *Sur l'origine des oxydes de titane observés dans les bétafites et les euxénites métamictes et recristallisées sous l'action de la chaleur.* Note (\*) de MM. JEAN ORCEL et DANIEL FAUQUIER, transmise par M. Charles Mauguin.

Le rutile formé au cours de la recristallisation à 680° des bétafites métamictes est bien dû à ce processus. Il ne provient pas de la transformation de l'anatase mise en évidence dans ces minéraux avant 680°, car la transformation anatase-rutile se produit à 920°. L'anatase contenue dans les bétafites et dans les euxénites naturelles est un produit d'altération secondaire de ces minéraux dans leurs gisements.

Dans une étude antérieure <sup>(1)</sup>, nous avons signalé la présence des raies de l'anatase dans les diagrammes de rayons X obtenus par la méthode des poudres (radiation  $K\alpha$  du cuivre) sur la bétafite de Ranomafana (Madagascar). Nous avons constaté ensuite que ces raies existaient aussi dans les diagrammes de nombreux échantillons de bétafite, naturelle ou chauffée à 110°, provenant des pegmatites de Madagascar. Ces résultats généralisent l'observation faite par Takubo J., Ueda T., Nishimura S. sur un spécimen de bétafite de Mandchourie <sup>(2)</sup>.

Nous avons établi d'autre part <sup>(3)</sup> que les diagrammes X des bétafites métamictes recristallisées mettaient en évidence la présence du rutile dans les produits de la recristallisation.

Dès lors, il était nécessaire de s'assurer que ce rutile s'était bien formé au cours du processus de recristallisation de la bétafite et ne provenait pas de la transformation de l'anatase préexistante.

Dans ce but, nous avons exécuté une série de diagrammes de rayons X sur plusieurs spécimens de bétafite de Madagascar soumis aux températures suivantes : température ordinaire, 100, 300, 600, 720° (immédiatement après le point de recristallisation de la bétafite) <sup>(4)</sup> 1000°, et sur le produit de fusion (le point de fusion étant de  $1350^\circ \pm 20^\circ$ ). Le chauffage à 600° a été prolongé pendant 263 h.



Ces essais ont montré que les raies de l'anatase subsistent seules, sans changement, jusqu'à 600°. A 720° apparaissent avec netteté presque toutes les raies du rutile, et il est à noter que la raie principale de l'anatase (à 3,51 Å) subsiste. A 1000°, cette raie de l'anatase a disparu, les raies du rutile étant toujours présentes.

D'autre part, nous basant sur les anciennes expériences de Schröder (<sup>5</sup>), relatives aux transformations des oxydes de titane naturels sous l'action de la chaleur, nous avons porté deux cristaux d'anatase du Brésil (n° 98.348 et 79.97 de la collection du Muséum) successivement à 650° pendant 23 h, à 710°, puis à 920°.

Après chauffage aux deux premières températures, les poudres de chacun de ces cristaux donnent toujours et exclusivement les raies très nettes de l'anatase. Par contre, à 920°, toutes les raies du rutile apparaissent, et seule subsiste la raie principale (3,51 Å) très affaiblie de l'anatase. Celle-ci disparaît d'ailleurs complètement à 1000°, ce qui confirme les résultats de Schröder, fixant à 910° C le point de transformation de l'anatase en rutile.

Il est à noter, en vue d'études ultérieures, que les cristaux d'anatase que nous avons soumis à l'analyse thermique différentielle fournissent des courbes ne mettant en évidence aucune anomalie thermique correspondant à cette transformation.

En comparant ces résultats avec ceux que l'on obtient dans les expériences de recristallisation de la bétafite avant fusion, on voit que le rutile formé à 680° ne saurait provenir de la transformation de l'anatase préexistant dans la bétafite naturelle. De plus, la chaleur dégagée dans la substance à cette température au moment de la recristallisation est insuffisante pour provoquer cette transformation.

En effet, la mesure de la hauteur du crochet exothermique montre que l'accroissement de température de la substance dépasse rarement 5° C et n'atteint jamais 10° C.

Comme la recristallisation se produit à 680° la substance n'est jamais portée à une température supérieure à 690° C. Ces résultats montrent bien que, contrairement à l'opinion avancée par Takubo, Ueda, et Nishimura, le phénomène exothermique observé au cours de la calcination de la bétafite ne peut être attribuée à la transformation de l'anatase en rutile.

*Origine de l'anatase dans la bétafite naturelle.* — Il est fort probable que l'anatase mise en évidence dans les bétafites naturelles, fait partie du cortège de leurs produits d'altération. En effet, tous les prélèvements que nous avons effectués en divers points des croûtes d'altération des cristaux de bétafites de Madagascar, nous ont permis de mettre en évidence à la fois les raies de l'anatase, de la kaolinite et de la lépidocrocite. Les nom-

breuses veinules d'altération, formant souvent à l'intérieur des cristaux un réseau irrégulièrement développé, ne renferment que de l'anatase.

Par comparaison, nous avons étudié un cristal d'euxénite de Madagascar. La croûte rouge de ce cristal et les fines veinules qui le traversent donnent lieu aux mêmes observations que les bétafites. Cependant, dans l'euxénite, on peut aisément prélever de la substance dans les parties saines délimitées par les veinules d'altération, et constater qu'elles sont totalement amorphes et exemptes notamment d'anatase. Dans les cristaux de bétafite, l'altération est tellement avancée qu'il est impossible d'isoler des parties intactes ne montrant pas les raies de l'anatase.

La présence d'anatase dans les produits d'altération de minéraux titanifères a été signalée plusieurs fois par l'observation au microscope polarisant. Par exemple, A. Lacroix <sup>(\*)</sup> a étudié la formation d'anatase aux dépens de l'ilménite dans les gneiss des environs de Vannes, et aux dépens du sphène dans les cipolins de Sainte-Marie-aux-Mines.

Dans le cas des minéraux étudiés ici, l'exiguïté des cristallites d'anatase qu'ils renferment est telle qu'il ne nous a pas été encore possible de les déceler par l'observation microscopique.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) J. ORCEL, *Bull. Soc. Belge de Géol. Paléont. Hydrol.*, 63, 1956, p. 191.

(<sup>2</sup>) *J. Geol. Soc. Jap.*, 57, n° 668, p. 171-177.

(<sup>3</sup>) J. ORCEL, D. FAUQUIER et M. FOËX, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 658.

(<sup>4</sup>) J. ORCEL et C. LÉVY, *Comptes rendus*, 236, 1955, p. 1177.

(<sup>5</sup>) *Z. Krist.*, 67, 1928, p. 532.

(<sup>6</sup>) *Minéralogie de la France*, 3, p. 186-189.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude radiocristallographique du chlorhydrate de pyridinoxyde*. Note de M. **GEORGES TSOUCARIS**, transmise par M. Charles Mauguin.

Le chlorhydrate de pyridinoxyde appartient au groupe de recouvrement n° 19 :  $P_{2_1 2_1 2_1}$ . Les arêtes de la maille ont pour longueurs :  $a_0 = 11,04 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 7,26 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 7,55 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}$ . La maille contient quatre molécules.

Le pyridinoxyde,  $C_5H_5NO$ , est une base très faible qui donne des sels bien cristallisés avec les hydracides.

Le chlorhydrate cristallise en plaquettes allongées à partir de sa solution alcoolique.

Les extinctions systématiques observées sur les diagrammes de Weissenberg conduisent au groupe spatial n° 19 :  $P_{2_1 2_1 2_1}$ .

Les paramètres de la maille obtenus à partir des réflexions  $h00$ ,  $0k0$  et  $00l$  d'indices élevés (rayonnement  $K\alpha_1$  du cuivre,  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) sont

$$\begin{aligned} a_0 &= 11,04 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ b_0 &= 7,26 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ c_0 &= 7,55 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

La mesure de la densité a donné un nombre de molécules par maille égal à 4.

La projection du diagramme de Patterson sur le plan  $(001)$  a confirmé que la molécule est en position générale et a donné les coordonnées de l'atome de chlore.

L'application de la méthode de l'atome lourd a permis d'obtenir le diagramme de la projection de la densité électronique sur ce plan. Il montre clairement l'emplacement de la molécule.

**RADIOCRISTALLOGRAPHIE.** — *Étude radiocristallographique du chlorhydrate de triméthylaminoxide.* Note de M. **CLAUDE RÉRAT**, transmise par M. Charles Mauguin.

Le chlorhydrate de triméthylaminoxide  $(\text{CH}_3)_3\text{NO} \cdot \text{ClH}$  appartient au groupe de recouvrement n° 62 : Pnam. Les arêtes de la maille ont pour longueurs :

$$a_0 = 14,27 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}, \quad b_0 = 5,40 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}, \quad c_0 = 7,61 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}.$$

La maille contient quatre molécules. Le chlore, l'oxygène, l'azote et un carbone se trouvent en position spéciale.

Les cristaux de chlorhydrate de triméthylaminoxide obtenus à partir de sa solution dans le glycol appartiennent au système orthorhombique. Ce sont des plaquettes en forme de losanges. Les paramètres de la maille ont été mesurés à partir de diagrammes de Weissenberg au moyen des réflexions d'ordres élevés de la raie  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) sur les plans réticulaires  $(100)$ ,  $(010)$  et  $(001)$ .

Les résultats sont les suivants :

$$\begin{aligned} a_0 &= 14,27 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}, \\ b_0 &= 5,40 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}, \\ c_0 &= 7,61 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Le calcul du nombre  $Z$  de molécules par maille donne  $Z = 4$ , en utilisant la valeur de la densité mesurée  $d_m = 1,2 \pm 0,1$ .

L'étude du réseau polaire montre que les réflexions possibles sont :

$khl$  : tous les ordres,

$hko$  : tous les ordres,

$hol$  :  $h = 2n$ ,

$okl$  :  $k + l = 2n$ ,

ce qui conduit aux groupes n° 33 :  $\text{Pna}2_1$ , et n° 62 : Pnam.

La projection de la densité électronique sur le plan (001) a été obtenue par application de la méthode des remplacements isomorphes en utilisant un cristal de bromhydrate.

D'autre part, la projection du diagramme de Patterson sur le plan (010) a permis d'obtenir directement la projection sur ce plan de la densité électronique.

Le groupe de recouvrement est Pnam. La molécule  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  a la forme d'un tétraèdre. Les atomes de chlore, d'oxygène, d'azote et de carbone se trouvent dans le plan de symétrie  $z = 1/4$ . Les deux autres atomes de carbone sont en position générale, symétriques par rapport à ce plan.

GÉOLOGIE. — *La bifurcation de l'anticlinal des Cornouailles dans le département des Deux-Sèvres.* Note de M. **GILBERT MATHIEU**, transmise par M. Pierre Pruvost.

La considération des axes synclinaux de quartzite blanc (grès armoricain) et des régions anticlinales occupées par les amphibolites et phyllites du Briovérien inférieur nous a conduit à décrire depuis 1932 une série de plissements dans le Bocage vendéen, les Mauges et la Gâtine <sup>(1)</sup>.

En schématisant à l'extrême toute la région primaire au Sud de la Loire on arrive à répartir les divers accidents géologiques dans trois grandes unités tectoniques :

- 1° Les Mauges;
- 2° Le Haut-Bocage vendéen et la Gâtine;
- 3° Le Bas-Bocage et la région côtière de Retz.

Les Mauges, où les assises du Briovérien sont peu inclinées, montrent au Sud du sillon du Layon des alignements Nord-Est-Sud-Ouest, tels que la bande d'amphibolite de Lorrroux-Botttereau ou Est-Ouest, tels que les axes de quartzite de Trémentine.

Au Sud des Mauges se développe l'anticlinal des Cornouailles avec la bande de granulite Nantes-Parthenay, bande n° 17 de Ch. Barrois <sup>(2)</sup> émettant la branche n° 17 *bis* sur Thouars.

En réalité cette région mérite une analyse plus détaillée, montrant un tel élargissement des plis sud-armoricains vers l'Est qu'il implique la nécessité d'une bifurcation de l'anticlinal des Cornouailles. En effet, l'anticlinal des Cornouailles (branche principale) aboutit au massif granulitique du Terrier du Fouilloux, entre Parthenay et Ménigoute, tandis que, plus au Nord de Parthenay, mais toujours au Sud des Mauges, se développe la masse granulitique de Thouars.

Entre les anticlinaux granulitiques de Thouars et de Parthenay se forme le faisceau des synclinaux de la Romagne à Saint-Loup-sur-Thouet.

Le contact des faisceaux de plis des Mauges et du Bocage vendéen se fait brutalement par une longue ligne de mylonite <sup>(3)</sup> déjà décrite. Mais en descendant vers le Sud-Ouest l'anticlinal se complète par la bande de granite des Aubiers, bordée au Nord par les gneiss de la tranchée du chemin de fer de Saint-Loup-sur-Thouet qui ont des faciès d'embréchites.

L'anticlinal des Cornouailles à Parthenay est lui-même flanqué de granulite écrasée (remarquable en préparation microscopique) prenant, à l'échelle du terrain, l'aspect d'orthogneiss très semblable à la classique granulite écrasée de Ligugé.

La cartographie dans le détail *rubannée* en granulite et granite de l'anticlinal des Cornouailles en Gâtine se poursuit sous le Jurassique du Poitou, puisqu'un forage récent a retrouvé le granite des Aubiers sous Mignéles-Lourdines (à 137 m de profondeur sous un Lias très mince) à 10 km au Nord de Poitiers, tandis qu'au Sud de Poitiers, à Ligugé et à Villemonay-Champagné-Saint-Hilaire, le socle montre la granulite.

En même temps, le phénomène très net de la flexure Bressuire-Parthenay donne à l'anticlinal principal une direction plus Nord-Sud, tandis que la branche de Thouars s'infléchit Ouest-Est.

Là où existe la bande de granulite écrasée à l'Ouest de Parthenay, on a le contact direct de la granulite avec le schiste à séricite (micaschistes supérieurs), tandis que vers Saint-Maixent et jusqu'à Secondigny-en-Gâtine se développent les micaschistes inférieurs, sur le flanc Sud de l'anticlinal (micaschistes de Reffanes et Saint-Pardoux-en-Gâtine).

L'anticlinorium des Cornouailles est suivi, au Sud, du faisceau des plis sud-armoricains de la fosse subsidente de Chantonnay, qui renferment du Cambrien, du Silurien [ce dernier comportant de l'Ordovicien fossilifère à Réaumur (Vendée) et du Gothlandien à Puy-Hardy (Deux-Sèvres)], enfin du Givétien à la Ville-Dé-d'Ardin, sans compter le détail du Carbonifère.

On ne peut considérer l'anticlinal de Paimbœuf, Les Essarts, Mervent, Saint-Pompair (Deux-Sèvres), gneiss de l'Hermitain, comme un simple satellite de l'anticlinal de Cornouailles <sup>(4)</sup>. Il s'en écarte graduellement pour laisser la place à la fosse de Chantonnay. Il marque lui-même la séparation des faisceaux sud-armoricains du Bocage vendéen et de Gâtine d'avec les faisceaux en direction Est-Ouest de la région côtière.

Enfin, soulignons qu'entre les deux anticlinaux des Cornouailles et des Essarts-Mervent, comportant l'un comme l'autre des granites intrusifs recoupant des gneiss, le Cambrien et le Silurien du fossé Chantonnay-Saint-Maixent ne montrent qu'un métamorphisme insignifiant.

Dans le parallélogramme Nantes-Angers-Les Sables-Niort, les plis sud-armoricains du Bocage vendéen traversent en diagonale un territoire briovérien qui présente les directions Est-Ouest du Léon.

Les compressions les plus importantes se sont effectuées du Sud-Ouest vers le Nord-Est pour les plis du Haut-Bocage, mais l'anticlinal de l'île d'Yeu montre au contraire un dispositif inverse. La chaîne carbonifère en Vendée présente un double déversement : au Nord-Est poussée sur les Mauges, au Sud-Ouest déversée vers l'Océan.

*Conclusion.* — L. de Launay <sup>(5)</sup> avait admis la bifurcation de la traînée granulitique du Sud du Massif armoricain en deux arcs granulitiques du Massif Central : bande Est-Ouest de la Marche et bande Nord-Sud du Limousin.

Cette division des granulites dans la chaîne carbonifère débiterait en réalité dès Cholet par la ligne des mylonites joignant Montfaucon (Maine-et-Loire) à l'apophyse de granulite d'Argenton-Château (Deux-Sèvres) du batholite de Thouars.

(<sup>1</sup>) G. MATHIEU, *Thèse*, Sciences, Lille, 1937.

(<sup>2</sup>) CH. BARROIS, *Livre Jubilaire, Soc. Géol. Fr.*, 1, 1930, p. 83.

(<sup>3</sup>) G. MATHIEU, *Comptes rendus*, 241, 1956, p. 1216.

(<sup>4</sup>) J. COGNÉ, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 3, 1953, p. 785.

(<sup>5</sup>) DE LAUNAY, *Géologie de la France*, Armand Colin, 1914, Carte Vendée-Limousin.

(Faculté des Sciences de Poitiers, laboratoire de Géologie.)

PALÉONTOLOGIE. — *Les œufs de Dinosauriens du Bassin d'Aix-en-Provence.* Note (\*) de MM. **RAYMOND DUGHI** et **FRANÇOIS SIRUGUE**, présentée par M. Roger Heim.

Depuis les premières indications de Matheron en 1869, les seuls fossiles d'œufs de Dinosauriens connus dans un état suffisant de conservation, comprenaient, hormis les œufs de *Protoceratops* découverts dans le désert de Gobi de 1922 à 1925, des fragments de coquilles recueillies dans le Rognacien en quelques points du Midi de la France, deux moitiés d'œufs et un œuf plus complet extraits des grès de Rousset dans le Bassin d'Aix. L'attribution au sauropode *Hypselosaurus priscus* de ce matériel, qu'on regardait comme propre au Danien continental, était, disait-on hautement probable. D'après A. F. Lapparent, les œufs, sub-sphériques ou légèrement ovales, de 17 cm de diamètre ou d'axes égaux à 14 et 16,5 cm, seraient pourvus de deux coquilles, l'une interne épaisse de 2 mm, l'autre externe épaisse de 2,7 à 3 mm et plus fortement papilleuse à sa surface extérieure, possédant toutes la microstructure décrite par Van Straeler et Denaeyer (<sup>1</sup>).

Dans le Bassin d'Aix, les fossiles en question, loin d'être rares, sont au contraire répandus dans le Danien : s'il existe, en effet, des fragments de coquille déjà remaniés dans les diverses couches de cet étage sauf dans la plupart des calcaires, il est beaucoup plus fréquent que les fragments qu'on observe à la surface des couches gréseuses et surtout argileuses proviennent d'œufs attaqués par l'érosion parmi ceux que la masse des couches contient en grand nombre, isolément ou en groupes, en de mul-

tiples stations <sup>(2)</sup>. On en trouve également dans le Bégudien argilo-gréseux, où ils sont accompagnés d'ossements de Reptiles, notamment *Crocodylus*, *Rhabdodon*, *Hypselosaurus*. Chose plus intéressante, ils sont abondants dans des couches fluvio-lacustres supérieures au calcaire rognacien le plus élevé; tel est le cas, par exemple, des argiles montiennes au Sud-Ouest de Puyloubier, de celles du Canet, et, au pied de la montagne Sainte-Victoire, dans la région de Roques-Hautes, de deux formations, qui sont certainement les plus importants gisements d'œufs de Dinosaures qu'on ait mis en évidence à ce jour. Ce sont ici les couches argileuses, superposées au calcaire de Rognac et surmontées par des brèches dures, de la cassure anticlinale passant au Sud de Roques-Hautes — jadis discernée par Collot — et, plus haut dans la série, dans la vallée de Roques-Hautes, au Nord de la Ferme, sous des calcaires éocènes, les argiles, les grès et les marnes blanchâtres que Collot assimilait déjà aux marnes rouges du Cengle, et enfin les argiles de Riouffé <sup>(3)</sup>.

Ces observations, faites par le Musée d'Histoire naturelle d'Aix-en-Provence avec la collaboration de M. Galito, nous ont conduits à l'étude de plus de dix mille fragments de coquilles et de plusieurs dizaines d'œufs entiers.

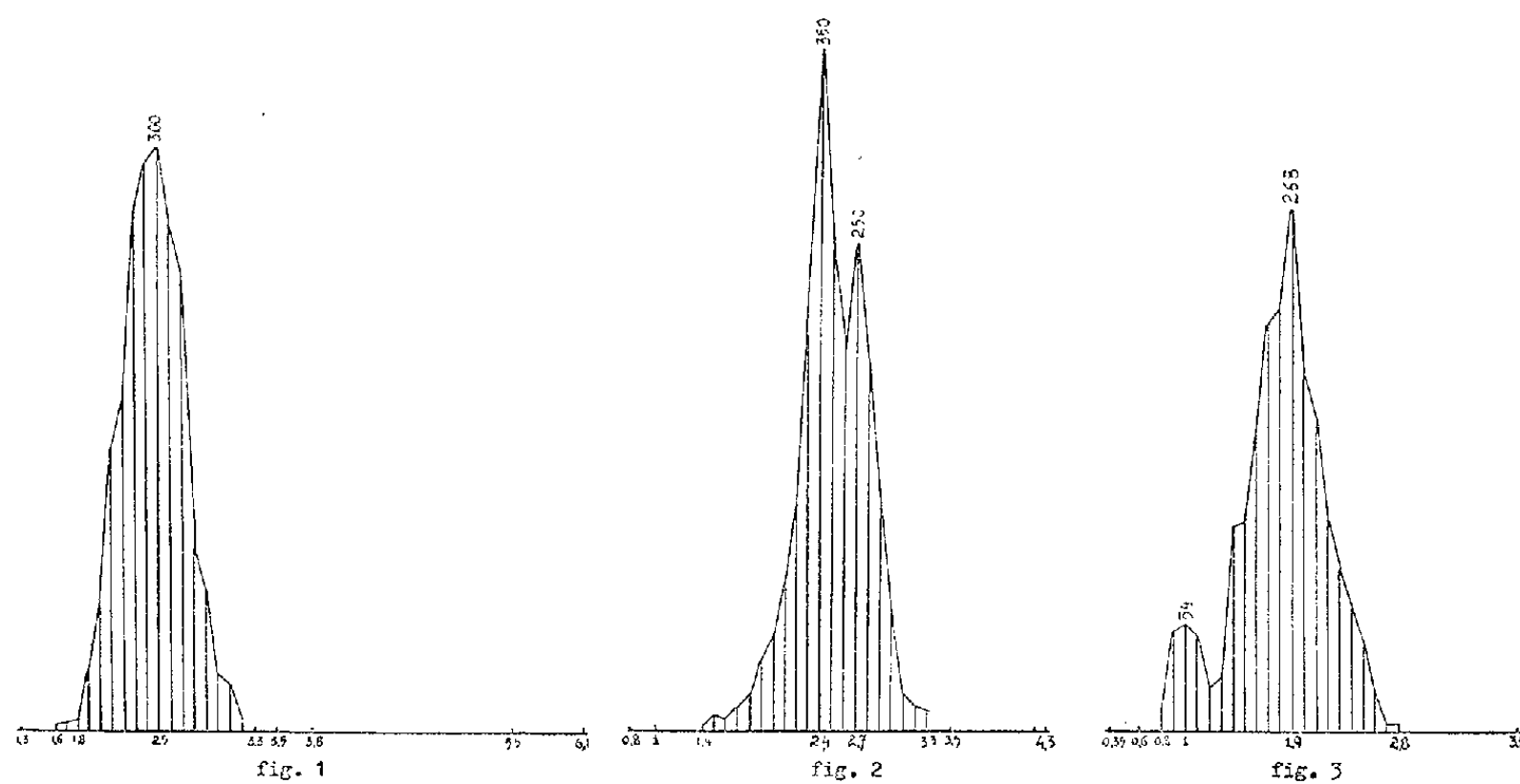
Dès l'origine, les coquilles étaient dures comme chez *Sphenodon*, chez les Tortues et chez les Crocodiles : les œufs, pleins du sédiment ayant pénétré par rupture ou après issue de la bête, affectent constamment, même écrasés dans des brèches, la forme d'œufs à coque dure plus ou moins brisée, et jamais celle d'œufs à coque membraneuse; d'ailleurs les fragments de coquilles ont conservé leur courbure primitive, à de très rares exceptions près <sup>(4)</sup>.

La coquille de chaque œuf est unique comme on s'en convainc en examinant des œufs en place, mais, par suite des pressions qu'elle a subies, elle a souvent été fragmentée et certaines de ses parties ont glissé sous d'autres, si bien que par places, deux, trois ou plusieurs morceaux de coquille se trouvent superposés. Il est aussi arrivé que des fragments de coquille étrangers à un œuf soient venus s'y accoler <sup>(5)</sup>.

La microstructure générale des coquilles, déjà connue, est partout identique à elle-même. On constate cependant des variations notables du diamètre moyen des prismes de calcite, et par conséquent du diamètre et de la hauteur des papilles qui les terminent vers l'extérieur, sans que ces variations soient liées, ni au gisement de l'œuf, ni à l'épaisseur de la coquille, laquelle oscille dans l'ensemble de 0,35 à 6,1 mm et possède une signification taxinomique, ce que montre l'étude statistique de trois lots de deux mille coquilles provenant chacun d'une station différente (fig. 1, 2, 3).

Les œufs des grès de Rousset et du Danien en général sont subsphériques ou déformés en lentilles, les autres sont ellipsoïdaux malgré diverses déformations.

Le Bégudien ne nous a fourni que des fragments de coquilles blanchâtres dont l'épaisseur varie de 0,7 à 2 mm. Nous avons trouvé au-dessus : 1° des œufs de  $20 \times 18$  cm à coquille brune épaisse (Danien); 2° des œufs ellipsoïdaux de  $20 \times 10$  cm à coquille brune épaisse (argiles de la cassure au Sud de Roques-Hautes); 3° des œufs ellipsoïdaux de  $21 \times 14$  cm à coquille blanchâtre d'épaisseur moyenne (argiles et marnes au Nord de la Ferme de Roques-Hautes); 4° des œufs ellipsoïdaux de  $15 \times 9$  cm à coquille blanchâtre mince (argiles et marnes au Nord de la Ferme de Roques-Hautes); 5° des œufs ellipsoïdaux de  $22,5 \times 15$  à coquille brune mince (argile de Riouffé). De plus, on doit admettre l'existence probable d'un autre œuf à coquille brune épaisse dans les argiles de la cassure au Sud de Roques-Hautes (*fig. 2*), et aussi d'un œuf à coquille blanchâtre très mince dans les argiles et les marnes au Nord de la Ferme de Roques-Hautes (*fig. 3*).



Polygones de fréquence des épaisseurs des fragments de coquilles d'œufs de Dinosaures dans le Bassin d'Aix (lots de 2 000 fragments). Fig. 1 : grès de Rousset; Fig. 2 : argiles au Sud de Roques-Hautes; Fig. 3 : argiles au Nord de la Ferme de Roques-Hautes. Les points en abscisse hors des polygones répondent à des fragments de coquilles très exceptionnels.

Ainsi qu'on le voit, les travaux ultérieurs devront s'attacher, entre autres objets, d'une part à tenter la difficile attribution de tous ces œufs à divers Reptiles, et d'autre part à reprendre, sur des bases nouvelles, le vieux problème de la délimitation paléontologique du Crétacé supérieur et du Paléocène dans la série fluvio-lacustre du golfe de Basse-Provence.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.



(<sup>1</sup>) Voir A. F. DE LAPPARENT, *Mém. Soc. géol. Fr.*, n° 36, 1947 et J. PIVETEAU, *Traité de paléontologie*, 3, Paris, 1955.

(<sup>2</sup>) Il en est de même semble-t-il hors du Bassin d'Aix : l'un de nous a reconnu des œufs éclatés dans les argiles daniennes de Fox-Amphoux.

(<sup>3</sup>) Voir L. COLLOT, *Description géologique des environs d'Aix-en-Provence*, Montpellier, 1880, p. 100, 101, 222, 223, pl. IV, coupe 3, et fig. O, E, E'.

(<sup>4</sup>) Par immersion dans l'acide chlorhydrique et lavage, on obtient des sortes de coupes tangentielles (sections des prismes, pores). Les coquilles gauchies ainsi traitées laissent voir que leurs déformations sont dues à des ruptures.

(<sup>5</sup>) Nous possédons trois fragments de coquilles formés chacun de deux coquilles d'égale épaisseur séparées par une mince couche de calcite blanche et si intimement unies que les papilles de l'une s'engrènent dans les dépressions du réseau sinueux de la face inférieure de l'autre. Peut-être s'agit-il d'une coquille double tératologique.

(Musée d'Histoire Naturelle, Aix-en-Provence.)

**HISTOLOGIE VÉGÉTALE.** — *Point végétatif et point inflorescentiel chez le Cleome spinosa Jacq.* Note (\*) de M. **MOUSTAPHA HADJ-MOUSTAPHA**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'inflorescence en grappe simple, sans fleur terminale, de *Cleome spinosa* présente un apex dont la structure, comportant un anneau initial inflorescentiel, ressemble à celle d'un point végétatif.

Nous avons précédemment établi comme caractères morphologiques fondamentaux de l'inflorescence de *Cleome spinosa*, d'une part l'absence de fleur terminale, d'autre part la présence de cinq hélices bractéoflorales faisant suite à deux hélices foliaires végétatives. Il est intéressant de comparer la zonation de l'apex qui demeure la même au cours du développement.

La coupe axiale de l'apex d'un pied portant une vingtaine de feuilles (*fig. 1*) nous montre les territoires suivants :

- 1° Une zone latérale très active : l'anneau initial (L. Plantefol);
- 2° Une région apicale, à activité très réduite : le méristème d'attente (R. Buvat);
- 3° Un méristème dont les cellules sont rangées en files, entouré par l'anneau initial : le méristème médullaire.

Le passage à l'état inflorescentiel se produit sans changement appréciable de la zonation apicale (*fig. 2*).

Dans un apex inflorescentiel (*fig. 3*) la partie latérale reste très active : elle fournit les bractées, les fleurs et les soubassements bractéo-floraux. L'anneau initial végétatif ne s'épuise donc pas en passant de la partie végétative à la partie inflorescentielle; il change de fonction : c'est l'anneau initial inflorescentiel (<sup>1</sup>). Les quelques divisions de la zone apicale ne font qu'agrandir cette région.

Les caractères cytologiques de chacun des trois territoires de l'apex végétatif, lors du passage à l'état reproducteur et au niveau de l'inflorescence, ne subissent pas de variations importantes.

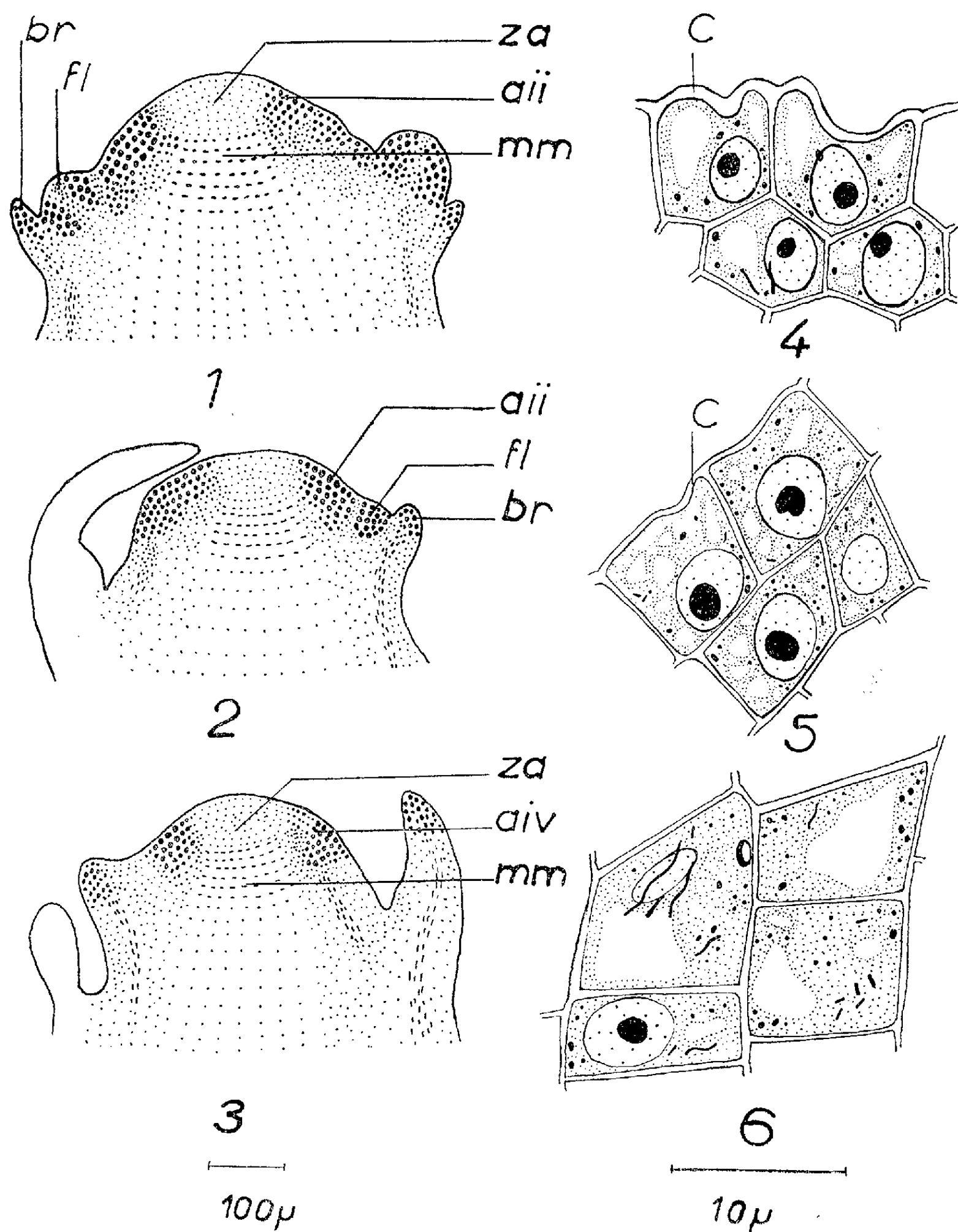


Fig. 1, 2, 3. — Schémas montrant la zonation de l'apex d'après des coupes contrôlées par le test de Brachet. 1, point végétatif; 2, passage à l'état inflorescentiel; 3, apex inflorescentiel.

Fig. 4, 5, 6. — Étude cytologique des trois territoires de l'apex lors du passage à l'état inflorescentiel (Regaud-hématoxyline).

4, zone apicale; 5, anneau initial inflorescentiel; 6, méristème médullaire.

*a.i.i.*, anneau initial inflorescentiel; *a.i.v.*, anneau initial végétatif; *c*, cuticule; *br*, bractée; *fl*, fleur; *m.m.*, méristème médullaire.

Ces caractères, au moment du passage, sont les suivants :

La zone apicale (*fig. 4*) présente des cellules à grandes vacuoles; leur cytoplasme contient de petites mitochondries, d'autres plus volumineuses (proplastes probablement), et quelques filaments; le noyau est assez gros, à un seul nucléole de  $1,4 \mu$  de diamètre.

Dans l'anneau initial inflorescentiel (*fig. 5*) les cellules ont sensiblement les mêmes dimensions que celles de la zone précédente. Pour cette raison peut-être les préparations fixées au Navachine et colorées à l'hématoxyline ne décèlent que très légèrement la zonation apicale, alors que le test de Brachet la met parfaitement en évidence. Le diamètre de l'unique nucléole est considérablement plus grand ( $2,1 \mu$ ); le cytoplasme, creusé de nombreuses petites vacuoles, contient un chondriome formé presque uniquement de petites mitochondries accompagnées de quelques bâtonnets. La cuticule *c* est manifestement moins épaisse que dans la zone apicale.

Les cellules du méristème médullaire (*fig. 6*) sont largement vacuolisées; leur chondriome est formé de mitochondries (parmi lesquelles se voient quelques grains plus volumineux), de bâtonnets, et même de chondriocentes dont certains, plus longs que les autres, se groupent souvent en faisceau autour du noyau d'une manière très caractéristique. Déjà on remarque quelques amyloplastés.

*En conclusion* : dans une inflorescence en grappe simple, sans fleur terminale, dont toutes les fleurs sont axillées par des bractées, la structure de l'apex inflorescentiel est la même que celle d'un point végétatif, à cette différence près que l'anneau initial est inflorescentiel, c'est-à-dire édifie des bractées immédiatement suivies du méristème floral axillaire.

Le manchon méristématique, que Grégoire a cru montrer pour toutes les inflorescences, fait défaut dans l'inflorescence en grappe de *Cleome spinosa*.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1059.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution du méristème apical de Beta vulgaris L. (variété Cérès sucrière) de la germination à l'inflorescence*. Note (\*) de M<sup>me</sup> ARLETTE LANCE et PIERRE RONDET, présentée par M. Lucien Plantefol.

La tige florifère de la Betterave sucrière est édifiée par un méristème inflorescentiel dont le fonctionnement est caractérisé par la présence d'une zone apicale axiale qui devient active, bien que sa différenciation soit lente et progressive, et aux dépens de laquelle se forment, latéralement, les bractées et les fleurs.

Un traitement lumineux, appliqué dès la germination, nous a permis d'obtenir une floraison précoce, au cours de la première année, chez la

Betterave sucrière, bisannuelle. Nous précisons ici l'ontogénie du méristème ainsi traité, depuis la germination jusqu'à la floraison. Dans la graine, l'apex exigu possède deux primordiums foliaires; dès la germination, des mitoses anticlines situées à leur aisselle régénèrent le méristème entamé par leur surrection. Une coupe longitudinale perpendiculaire aux cotylédons montre la naissance du troisième primordium foliaire (*fig. 1, P 3*) qui utilise *totalement* le flanc droit de l'apex. Sur le flanc gauche, des cellules sidérophiles, à nucléoles volumineux, édifient le soubassement *S 4* de la future feuille. Entre le primordium *P 3* et ce soubassement, il ne reste qu'un très petit nombre de cellules, soit deux assises superficielles formant une *tunica* (*T*) bisériée et, au-dessous d'elle, un petit massif de *corpus* (*C*) surmontant des cellules de méristème médullaire (*Mm*) où les cloisonnements périclinales sont assez fréquents.

Des mitoses anticlines régénèrent bientôt l'apex à l'aisselle du primordium *P 3*. A cause même de l'exiguïté du méristème, elles atteignent obligatoirement la zone axiale : *il n'y a pas de méristème d'attente inactif bien que la zone organogène latérale ou « anneau initial » soit évidente*. Au cours des plastochrones suivants, le méristème d'attente s'affirme et grandit. La figure 2 montre l'initium de rang 7 (*i 7*) et, à gauche, l'anneau initial (*Δi*) régénéré à l'aisselle de la quatrième feuille. La partie axiale de l'apex tout en s'accroissant, tend constamment à se différencier, ce qu'illustre bien le fort volume des nucléoles apicaux axiaux de la figure 2. *Le traitement lumineux employé, en accélérant le développement de la plante, estompe aussi la zonation*. Mais le méristème s'allonge et s'élargit; les feuilles naissent de plus en plus loin du sommet de l'apex.

Sur la figure 3 (apex âgé de trois mois, 22 feuilles) la zonation histologique est encore moins marquée, le *corpus* axial est, dès lors, abondant et la *tunica* nettement bisériée. Ces changements de forme et de taille du méristème annoncent l'approche de transformations physiologiques importantes. Les soubassements foliaires se réduisent de plus en plus. Corrélativement l'anneau initial produit des feuilles de plus en plus petites, tandis que le matériel cellulaire axial (*tunica* et *corpus*) s'accroît toujours.

Sur la figure 4, où l'apex est en cours de transformation, les organes latéraux naissent sous forme d'émergences assez superficielles et n'entament plus l'apex comme faisaient les feuilles durant la phase végétative. *Le fonctionnement du méristème se modifie profondément. L'anneau initial végétatif, défini par son fonctionnement plastochronique, est en cours d'épuisement*. Tandis que s'affirme cette tendance, la rosette de feuilles commence à se soulever.

Peu après (*fig. 5*, test de Brachet) le méristème initie latéralement des bractées (*b*) et des bourgeons floraux (*bf*) formés par des mitoses périclinales de la première assise du *corpus*. Le dôme apical possède une

*tunica* régulièrement bisériée, un *corpus* abondant riche en acides ribonucléiques (ARN) et qui se divise activement, dans des plans quelconques, à son sommet, mais, plus bas, surtout périclinalement. Au-dessous de lui,

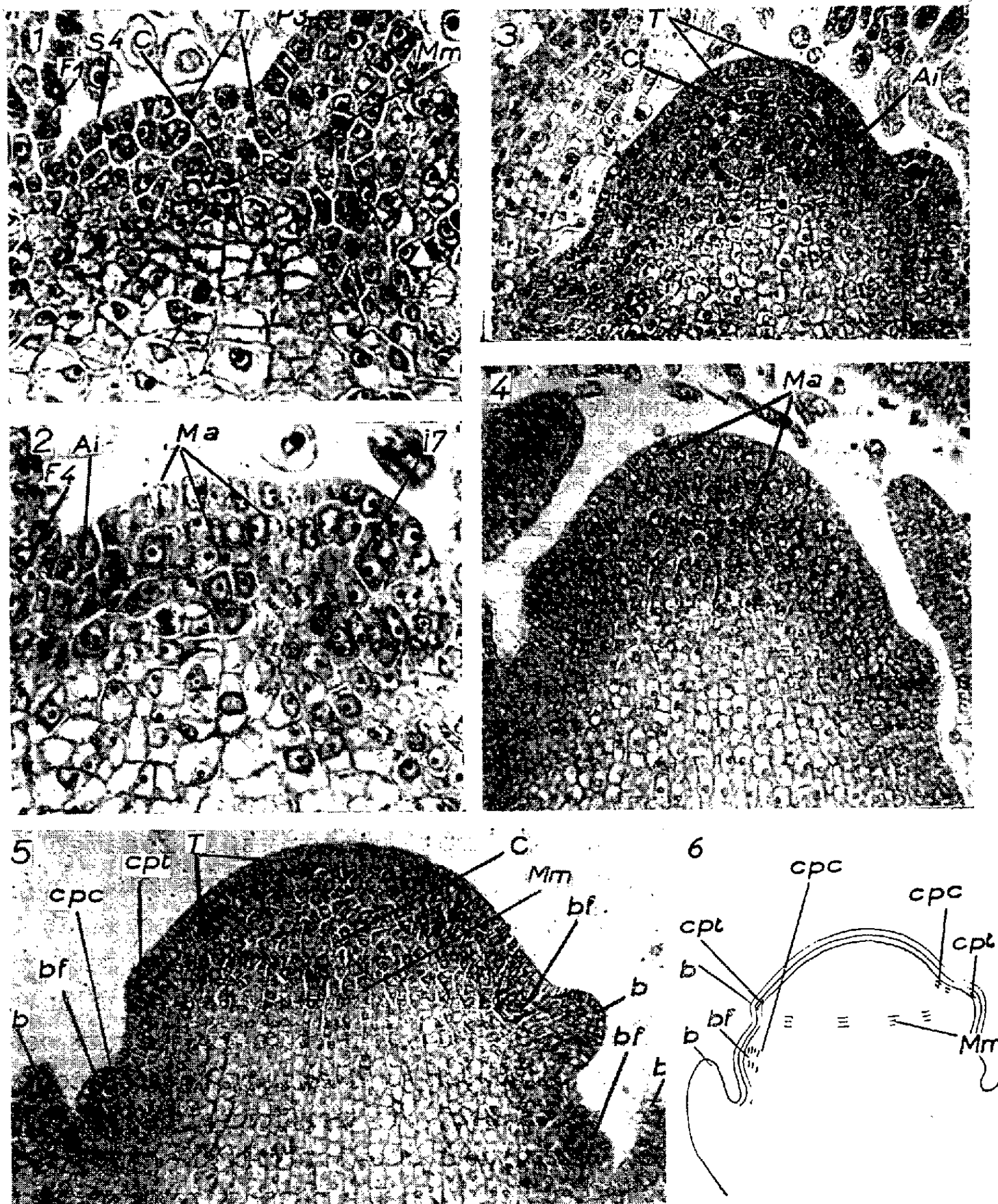


Fig. 1, 2, 3 (Navachine-hématoxyline). — 1, apex à la naissance du troisième primordium ( $P_3$ ); zone axiale réduite; à gauche, 4<sup>e</sup> soubassement ( $S_4$ ) ( $\times 600$ ). 2, phase plus évoluée, 7<sup>e</sup> initium ( $i_7$ ), méristème d'attente ( $Ma$ ) plus important ( $\times 600$ ). 3, apex pourvu de 22 feuilles, à droite le 23<sup>e</sup> primordium; zonation peu marquée; le *corpus* a fortement proliféré ( $\times 300$ ).

Fig. 4, 5. — Test de Brachet; 4, phase de transition, soubassements foliaires réduits, méristème d'attente ( $Ma$ ) en cours de prolifération; 5 et schéma d'interprétation 6; méristème inflorescentiel initiant, latéralement, les bractées ( $b$ ) par des divisions périclines de la *tunica* ( $cpt$ ), les bourgeons floraux ( $bf$ ) par des mitoses périclines du *corpus* ( $cpc$ ), zone axiale riche en ARN. ( $\times 300$ ).

*Ai*, anneau initial; *C*, *corpus*; *Mm*, méristème médullaire; *T*, *tunica*.

des divisions périclines de cellules également riches en ARN montrent la persistance et l'activité accrue du méristème médullaire.

Deux zones très actives sont reconnaissables :

1° une zone organogène latérale très dédifférenciée, qui produit les bractées et les bourgeons floraux;

2° une zone apicale axiale, née de la dédifférenciation du méristème d'attente végétatif qui, par sa prolifération, met constamment en place un important matériel cellulaire utilisé ensuite sur les flancs. Tous les tissus centraux, procambium compris, sont dès lors issus de l'activité du *corpus*. Le méristème est donc bien inflorescentiel, mais il ne se forme pas de manchon méristématique homogène, ce qui résulte de la continuation de la croissance en hauteur de l'axe florifère. *Ainsi s'édifie une longue « tige florifère » jalonnée de bractées et de bourgeons floraux* qui apparaissent de plus en plus près du sommet de l'apex où le *corpus* initie en fin de développement un bourgeon floral en position terminale. Chaque bourgeon floral donne, sur ses flancs, par des mitoses périclines du *corpus*, un puis deux bourgeons de second ordre. La deuxième assise tunicale forme ensuite les pièces florales.

Ainsi le traitement lumineux employé accélère le développement de la plante et permet de saisir très nettement l'activation progressive du méristème d'attente, de la phase végétative à la phase florale, puis son importance prépondérante durant cette dernière étape. Si une zone organogène latérale édifiant les bractées et les bourgeons floraux est alors reconnaissable, son existence ne s'explique plus par le fonctionnement plasto-chronique d'un anneau initial.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le mécanisme de la formation de l'oléorésine dans les feuilles de Pin maritime*. Note (\*) de M. **ROGER DAVID**, M<sup>me</sup> **COLETTE BERNARD**, M<sup>lle</sup> **MADELEINE DUQUEROIS**, M. **PIERRE GUÉDON** et M<sup>lle</sup> **JACQUELINE ANGELI**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Il n'existe pas dans les aiguilles de Pin maritime de balancement journalier entre l'amidon et les grosses inclusions soudanophiles. Ces dernières ne sont pas des « oléorésines neutres » mais plutôt des esters d'acides gras. Les acides résiniques libres situés uniquement dans les canaux sécréteurs se formeraient au niveau de la couche cytoplasmique des cellules bordantes de ces canaux.

En 1929 <sup>(1)</sup>, Bargues a donné du mécanisme de la formation de l'oléorésine dans les feuilles du Pin maritime une interprétation qui est devenue classique : en été, les cellules périphériques du parenchyme chlorophyllien



synthétisent de l'amidon pendant la journée; cette substance disparaît pendant la nuit et est remplacée par des inclusions soudanophiles qui, selon Bargues, seraient de l'oléorésine neutre. De plus, Bargues constate l'apparition de l'amidon au printemps dans les cellules des divers tissus, sauf l'épiderme, l'hypoderme et la gaine subérifiée des faisceaux libéro-ligneux, ainsi que sa disparition complète à l'automne.

Nous avons étudié pendant plusieurs années aux points de vue chimique et histo chimique les aiguilles de Pin maritime. Si nous avons pu confirmer l'existence de variations journalières importantes de la teneur en amidon de mai à juillet, il n'en est pas de même pour les inclusions soudanophiles. On peut préciser par l'observation cytologique que l'amidon apparaît dans les feuilles dès leur formation, d'abord dans le tissu de transfusion puis le périderme, l'endoderme, les cellules stomatiques et enfin, le tissu chlorophyllien. La taille des grains s'accroît jusqu'à la fin du mois de juin et diminue de septembre à décembre, mais l'amidon ne disparaît jamais complètement chez tous les arbres pendant l'hiver; il persiste souvent dans l'endoderme et le tissu de transfusion à l'état de petites granulations. L'amidon s'accroît de nouveau dès la fin du mois de février de l'année suivante et se comporte de la même manière que la première année.

Les inclusions soudanophiles sont de nature diverse. Dans l'épiderme, la lumière des cellules contient une substance qui migre vers la périphérie par les fins canalicules de la membrane squelettique; cette substance traverse la cuticule à la surface de laquelle elle vient se répandre. Ainsi, lorsqu'on coupe transversalement la feuille, de nombreuses gouttelettes apparaissent au niveau même des membranes. Il s'agit très probablement de l'« essence » de Pin (qui diffère de l'essence de térébenthine notamment par la présence d'acétate de bornyle). Les cellules du parenchyme chlorophyllien contiennent des inclusions de taille différente, les unes sont extrêmement petites, elles donnent au cytoplasme, avec le Soudan III, une teinte assez homogène; les autres sont volumineuses; des granulations, de taille intermédiaire, existent entre ces extrêmes (*fig. 1*). L'endoderme et certaines cellules du tissu de transfusion, du périderme et des rayons médullaires contiennent aussi des inclusions analogues. Le contenu des canaux sécréteurs est également soudanophile. Toutefois, ce dernier se colore en vert par l'acétate de cuivre. Il contient donc des acides résiniques libres (qui donnent avec les sels de cuivre un résinate vert). En outre, l'alcool à 90°, à 70° et la solution aqueuse de chloral à 71 % dissolvent les granulations les plus fines. Ces dernières peuvent donc être soit des acides gras, soit des terpènes. Les grosses inclusions sont sans doute des esters d'acides gras, car l'analyse chimique montre qu'il n'existe que des traces indosables d'acides résiniques combinés.

Ces inclusions, contrairement à l'interprétation de Bargues, ne peuvent

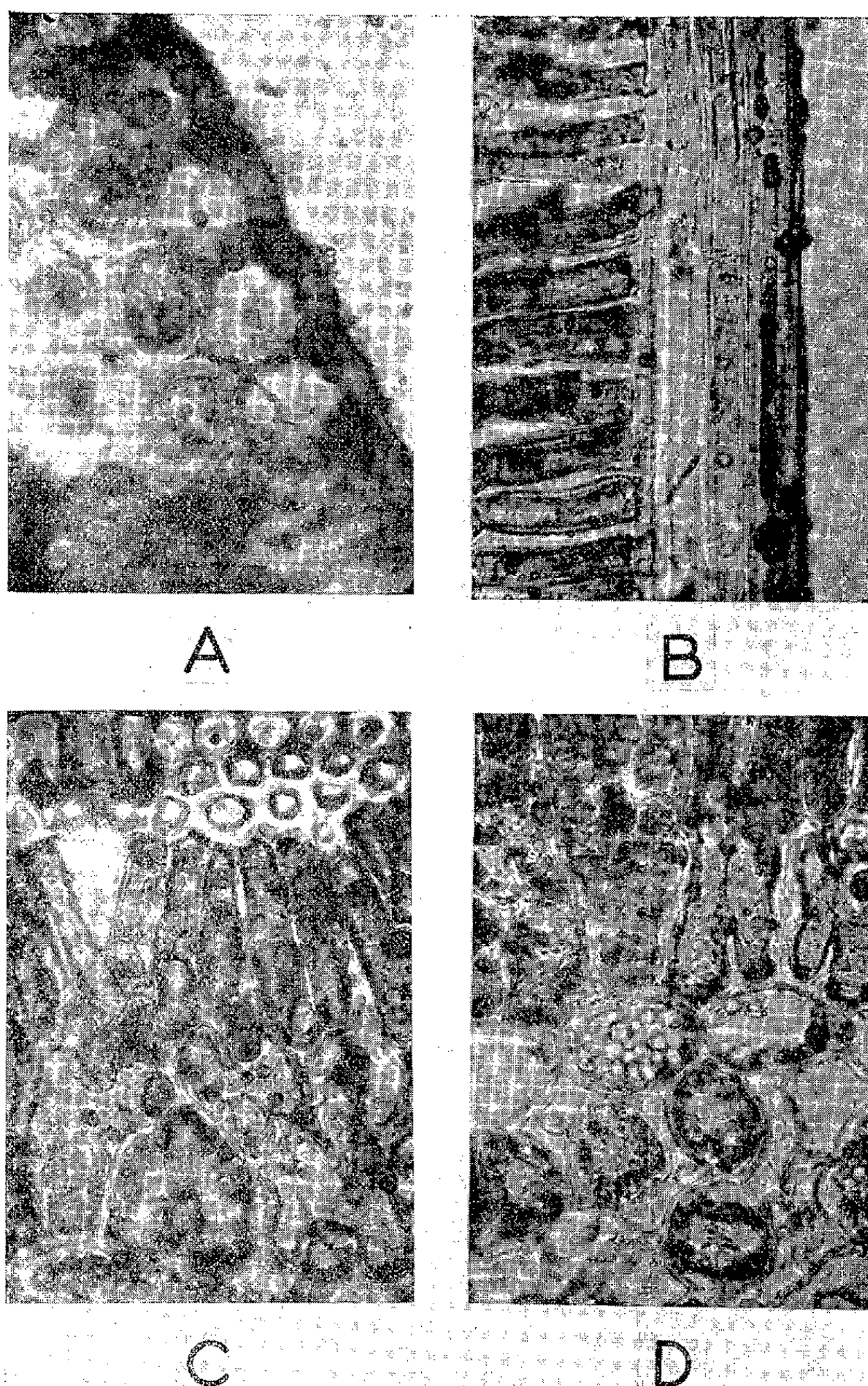


Fig. 1. — Coupes effectuées dans la feuille de Pin maritime colorées par le Soudan III.

- A. Épiderme à membranes et cuticule très épaisses. On observe la présence de taches plus sombres (essence de pin) dans la région de la cuticule située à la limite de deux cellules voisines; on voit dans certaines cellules de fins canalicules reliant la lumière des cellules à cette région de la cuticule.
- B. Coupe longitudinale montrant la localisation de l'essence dans la lumière des cellules épidermiques et à la surface de la cuticule.
- C. Coupe transversale du parenchyme chlorophyllien : les cellules les plus externes contiennent d'énormes inclusions soudanophiles.
- D. Coupe transversale montrant le parenchyme chlorophyllien interne, l'endoderme, le tissu de transfusion. On observe dans ces diverses cellules des inclusions soudanophiles de tailles très variables.



donc être considérées comme de l'oléorésine neutre. De plus, si ces granulations les plus volumineuses sont bien localisées essentiellement dans le parenchyme chlorophyllien externe, nous n'avons jamais observé par des techniques histochimiques ou chimiques de variations journalières sensibles relatives à leur répartition ou à la teneur des feuilles en composés résiniques ou gras. Cependant, nous avons constaté que la taille des grosses inclusions s'accroît avec l'âge de la feuille.

Enfin, l'analyse chimique montre qu'il existe un parallélisme étroit entre les variations annuelles de l'*amidon* et des *acides résiniques libres* (maximum : avril-mai; minimum : hiver).

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) A. BARGUES, *Recherches sur les feuilles du Pin maritime* (Thèse Doctorat ès sciences, Bordeaux, 1929.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Structure inframicroscopique des chloroplastes de certains mutants dépigmentés chez Lycopersicum esculentum*. Note (\*) de M<sup>lle</sup> MARCELLE LEFORT, présentée par M. Roger Heim.

L'étude au microscope électronique des chloroplastes de mutants sans chlorophylle du type *Albina* permettrait de démontrer que la présence de chlorophylle est liée à la formation des lamelles caractéristiques du chloroplaste normal.

Par irradiation des graines de Tomate avec des rayons X et des neutrons, nous avons obtenu un grand nombre de mutants chlorophylliens différents, parmi lesquels nous avons choisi des types correspondant sensiblement à la classification de A. Gustafsson (<sup>1</sup>) : *Viridis*, *Xantha* et *Albina*. Toutes les mutations chlorophylliennes étudiées ici sont des mutations récessives et monofactorielles.

Les types *Viridis* et *Xantha* ont été analysés dans une Note précédente (<sup>4</sup>). Les valeurs des teneurs en pigments des feuilles cotylédonaire du mutant *Albina* sont les suivantes :

mg chlorophylle A par g poids frais.....	0,002465
mg chlorophylle B par g poids frais.....	0,00398
mg caroténoïdes par g poids frais.....	0,01379
par rapport au témoin { % A.....	0,3
= 100 { % B.....	2
{ % C.....	3,1

Les caractères des mutants du type *Albina* se manifestent dès la germination : les cotylédons blancs ou d'un jaune très pâle, sont plus étroits que chez le témoin; ils se fanent rapidement et la plantule meurt sans avoir pu former les premières feuilles de la gemmule. Par culture arti-

PLANCHE I.

M<sup>lle</sup> M. Lefort.

Fig. 1. — A faible grossissement vue générale des chloroplastes dans les cotylédons d'un mutant *Albina* ( $\times 5\ 250$ ).

Fig. 2. — Chloroplaste hypertrophié du même mutant avec un corps prolamellaire formé de vésicules (v) et de gouttelettes osmiophiles (g); Membrane du chloroplaste (m); Mitochondries (Mi); Membrane cellulaire (Mc). ( $\times 30\ 000$ ).

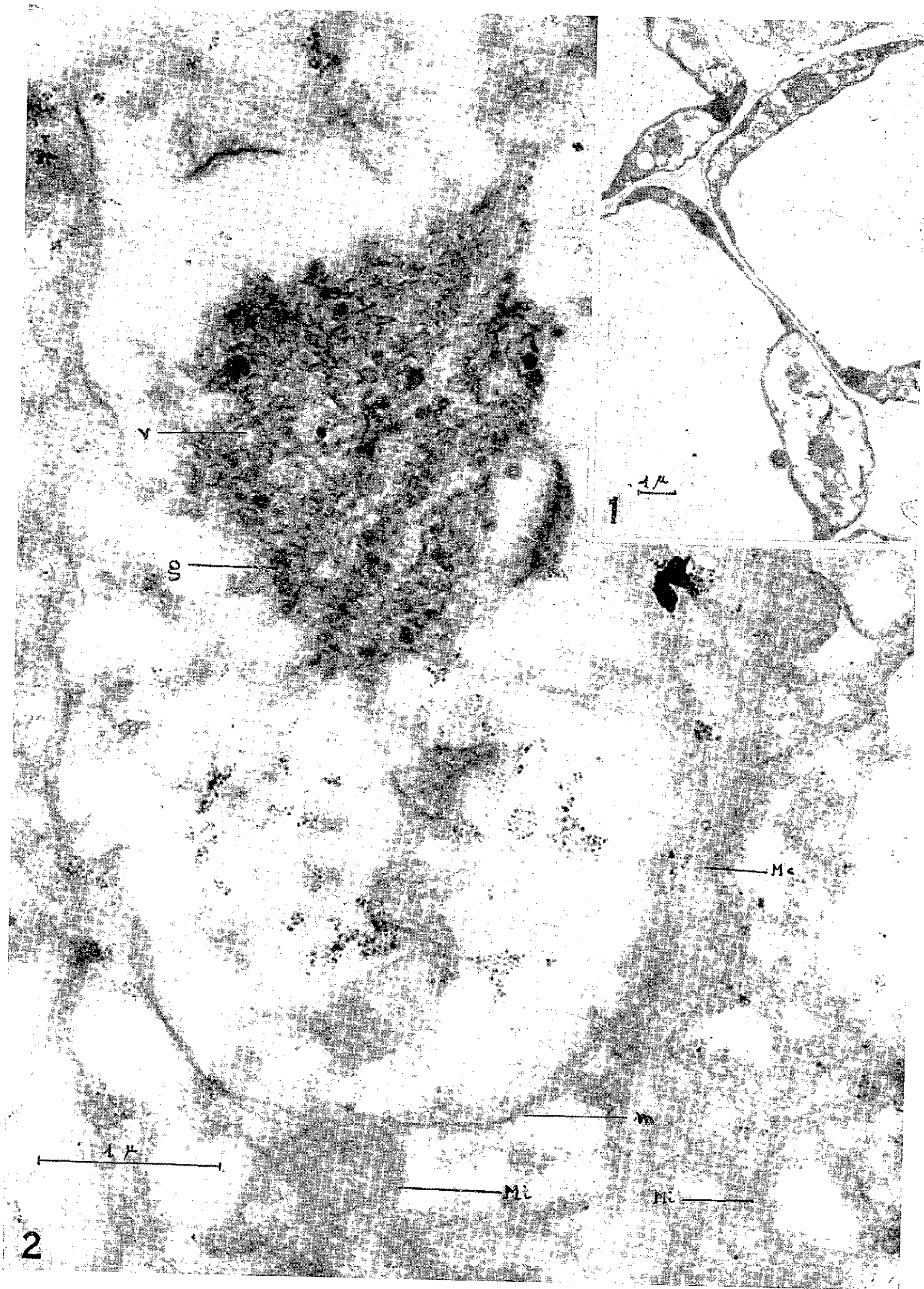
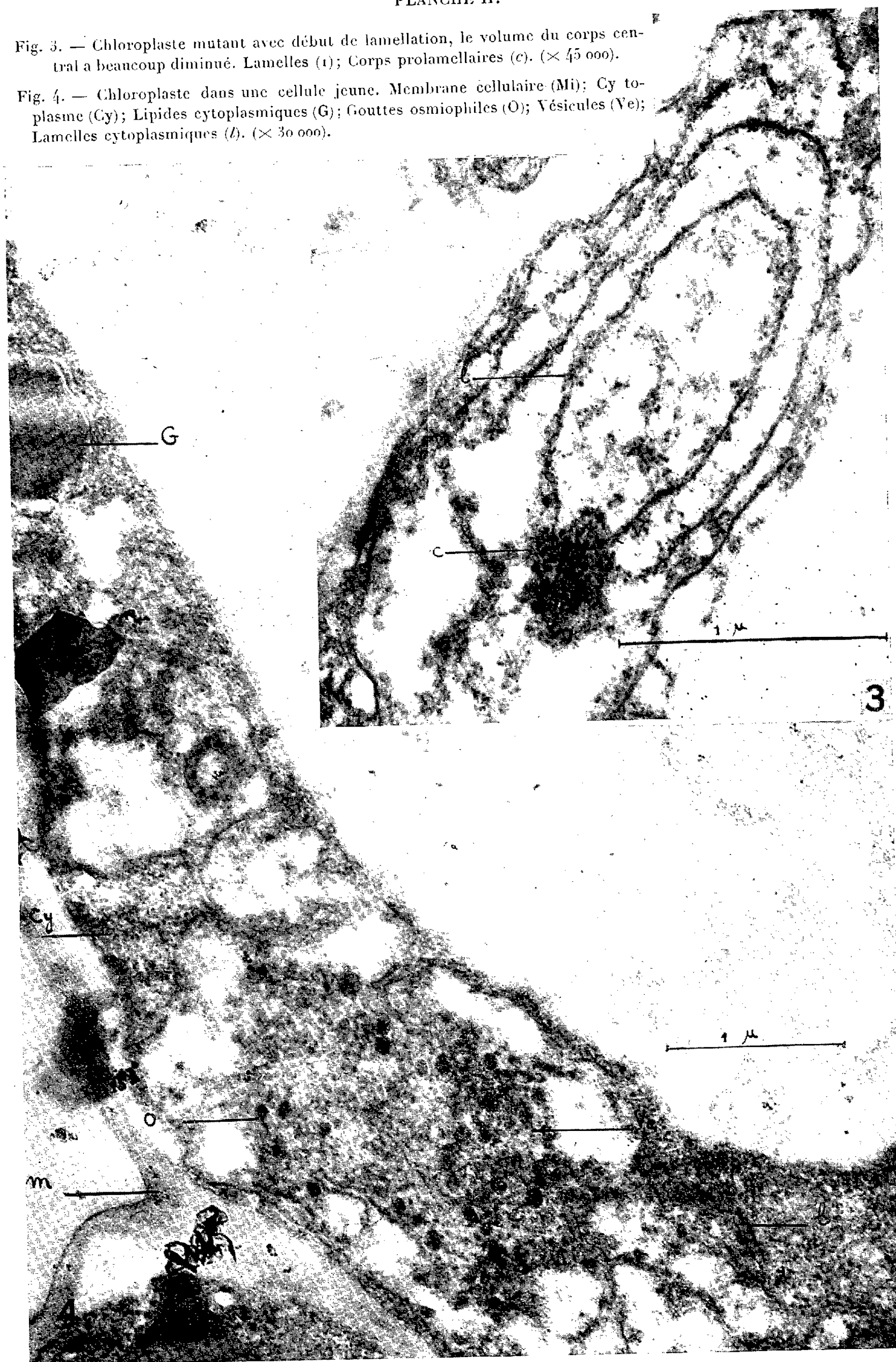




PLANCHE II.

Fig. 3. — Chloroplaste mutant avec début de lamellation, le volume du corps central a beaucoup diminué. Lamelles (l); Corps prolamellaires (c). ( $\times 45\ 000$ ).

Fig. 4. — Chloroplaste dans une cellule jeune. Membrane cellulaire (Mi); Cytoplasme (Cy); Lipides cytoplasmiques (G); Gouttes osmiophiles (O); Vésicules (Ve); Lamelles cytoplasmiques (l). ( $\times 30\ 000$ ).



ficielle sur milieu de Knop glucosé, ces feuilles adultes peuvent se développer mais ont la même teinte et la même composition pigmentaire que les cotylédons.

Les coupes ultra-fines pratiquées dans ces derniers révèlent des gros plastes (*fig. 1*) sans structure orientée, possédant en leur centre un amas de vésicules très denses (*fig. 2*), formant un réseau qui emprisonne entre ses mailles des granulations très osmiophiles que nous avons déjà notées chez les chloroplastes normaux et chez ceux du type *Xantha*.

Le plaste semble ici très hypertrophié, lobé, ayant rarement la forme allongée et incurvée qui lui est normale. On observe parfois, partant de cet amas vésiculaire, des lamelles en formation à la surface desquelles on peut voir une série de fins granules assez semblables à ceux qu'on distingue en grand nombre dans le cytoplasme (*fig. 3*). De l'examen de nombreuses préparations faites sur des mutants différents mais dont les caractéristiques pigmentaires sont très voisines, il apparaît que ce corps central dense et non structuré ne saurait être le résultat d'une fixation défectueuse. Nous avons retrouvé les mêmes images avec des techniques qui permettent de conserver particulièrement bien l'aspect lamellaire du chloroplaste normal et la structure des mitochondries. Par ailleurs, ce réseau de vésicules ressemble très étroitement aux images données par Hodge <sup>(3)</sup> pour les chloroplastes étiolés de *Zea mays*. Du point de vue biochimique, on peut comparer une feuille étiolée ayant perdu la plus grande partie de ses pigments chlorophylliens à une feuille d'un mutant dépourvu lui aussi de chlorophylle. Il apparaîtrait donc que la présence de chlorophylle serait indispensable à la lamellation. Ce résultat semble confirmé par l'étude d'autres mutants *Xantha* et *Viridis* <sup>(4)</sup> où l'apparition de lamelles dans le chloroplaste est concomitante avec celle des pigments chlorophylliens. Ainsi donc, chez les mutants *Albina*, la structure lamellaire est abolie en même temps que la teneur en chlorophylle est presque nulle. On peut envisager deux explications.

Dans une première hypothèse, la mutation, de nature strictement biochimique aurait pour conséquence d'inhiber la formation des chlorophylles dont la présence au-dessus d'un certain seuil est nécessaire pour induire la formation de lamelles.

La deuxième hypothèse est inverse. La structure des plastes d'*Albina*, caractérisée par le corps « prolamellaire » est d'un type juvénile, réalisé dans les ébauches des chloroplastes normaux où divers observateurs l'ont signalée <sup>(2)</sup>, <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>. Nous ne l'avons pas observé nous-même en raison peut-être de sa très courte durée chez la Tomate. L'effet de la mutation serait alors d'interdire la transformation de ce corps prolamellaire en lamelles; par suite de l'absence de celles-ci la plante ne pourrait verdier. On peut alors concevoir deux éventualités : ou bien les chlorophylles ne

peuvent être synthétisées en l'absence d'un substrat lamellaire, ou bien elles peuvent l'être, mais ne sont pas fixées et sont détruites à mesure qu'elles se forment.

Cette deuxième hypothèse paraît plus vraisemblable en raison du fait, déjà précédemment indiqué <sup>(\*)</sup>, qu'une mutation monofactorielle du type de celles dont il s'agit ici ne peut pas représenter la cause immédiate de la variation des teneurs d'un ensemble de pigments, tandis qu'elle peut expliquer la réalisation d'un mode structural particulier.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

<sup>(1)</sup> *Lund. Univ. Asskr.*, N. F., Avd 2, 36, 1940, p. 1.

<sup>(2)</sup> HEITZ, *Exper. Cell. Resear.*, 7, 1954, p. 606.

<sup>(3)</sup> *J. Biophys. Biochem. Cyto.*, 2, n° 3, 1956; 2, n° 4, suppl. 221, 1956.

<sup>(4)</sup> M. LEFORT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2957.

<sup>(5)</sup> LEYON, *Exper. Cell. Resear.*, 7, 1956, p. 608.

<sup>(6)</sup> PERNER, *Z. Naturf.*, 2b, septembre-octobre 1956.

(Laboratoire de Biologie végétale de la Sorbonne.)

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Papavéracées. Le développement de l'embryon chez le Dicranostigma Franchetianum (Prain Fedde). Note (\*) de M. PIERRE CRÉTÉ, présentée par M. René Souèges.*

L'embryogenèse du *Dicranostigma Franchetianum* se rapproche beaucoup de celle du *Chelidonium majus*, mais elle est bien plus homogène. L'embryon se rattache, dans la seconde période de la classification embryogénique, au mégarchétype V. Certaines formes s'inscrivent dans le 13<sup>e</sup> groupe, d'autres feraient passage au 14<sup>e</sup> groupe.

D. Prain <sup>(1)</sup> considère les *Dicranostigma* comme un sous-genre des *Chelidonium*, mais F. Fedde <sup>(2)</sup> en fait un genre autonome, distinct des Chélidoines par la présence de feuilles au-dessous de l'inflorescence et par la non-ramification de la tige. Ce sont des Papavéracées qui font partie de la sous-famille des Papavéroïdées et de la tribu des Chélidoniées dont l'embryogenèse ne nous est connue que par une étude réalisée par R. Souèges <sup>(3)</sup> sur le *Chelidonium majus*. Dans cet exemple, l'embryon se rattache toujours au mégarchétype V, dans la seconde période de la classification embryogénique, mais les variations constatées dans son développement à la troisième génération, permettent de définir des formes diverses qui s'inscrivent dans la plupart des groupes que comprend le système. Afin de vérifier si le comportement des *Dicranostigma* est comparable à celui des *Chelidonium*, nous nous sommes adressé à une espèce, le *Dicranostigma Franchetianum*, qui nous a été fournie par le Jardin botanique de Coïmbre.

Dans une première étape, les éléments *ca* et *cb* du proembryon bicellulaire (*fig. 1*) se cloisonnent transversalement : la tétrade *première* est de la catégorie  $C_2$  (*fig. 5* et *6*). Les cellules-filles *cc* et *cd* de la cellule apicale prennent à leur tour des parois horizontales et donnent naissance à quatre éléments superposés, *ce*, *cf*, *m* et *ci*, soit à une tétrade *seconde* appartenant encore à la catégorie  $C_2$  (*fig. 9* à *13*). Les deux cellules issues de *cb* subissent également des divisions transversales et les proembryons, au stade de la tétrade seconde, sont souvent formés de huit étages unicellulaires (*fig. 9* et *11*). Cependant, il arrive que les segmentations au niveau de *cb*, s'accélèrent (*fig. 10, 12* et *13*) ou, plus rarement, subissent un ralentissement (*fig. 14*). En tout cas, les éléments issus de la cellule *cb* n'interviennent pas dans la construction de l'embryon ; les lois de l'embryogenèse s'appliquent non pas à la cellule-œuf, mais à sa cellule-fille supérieure.

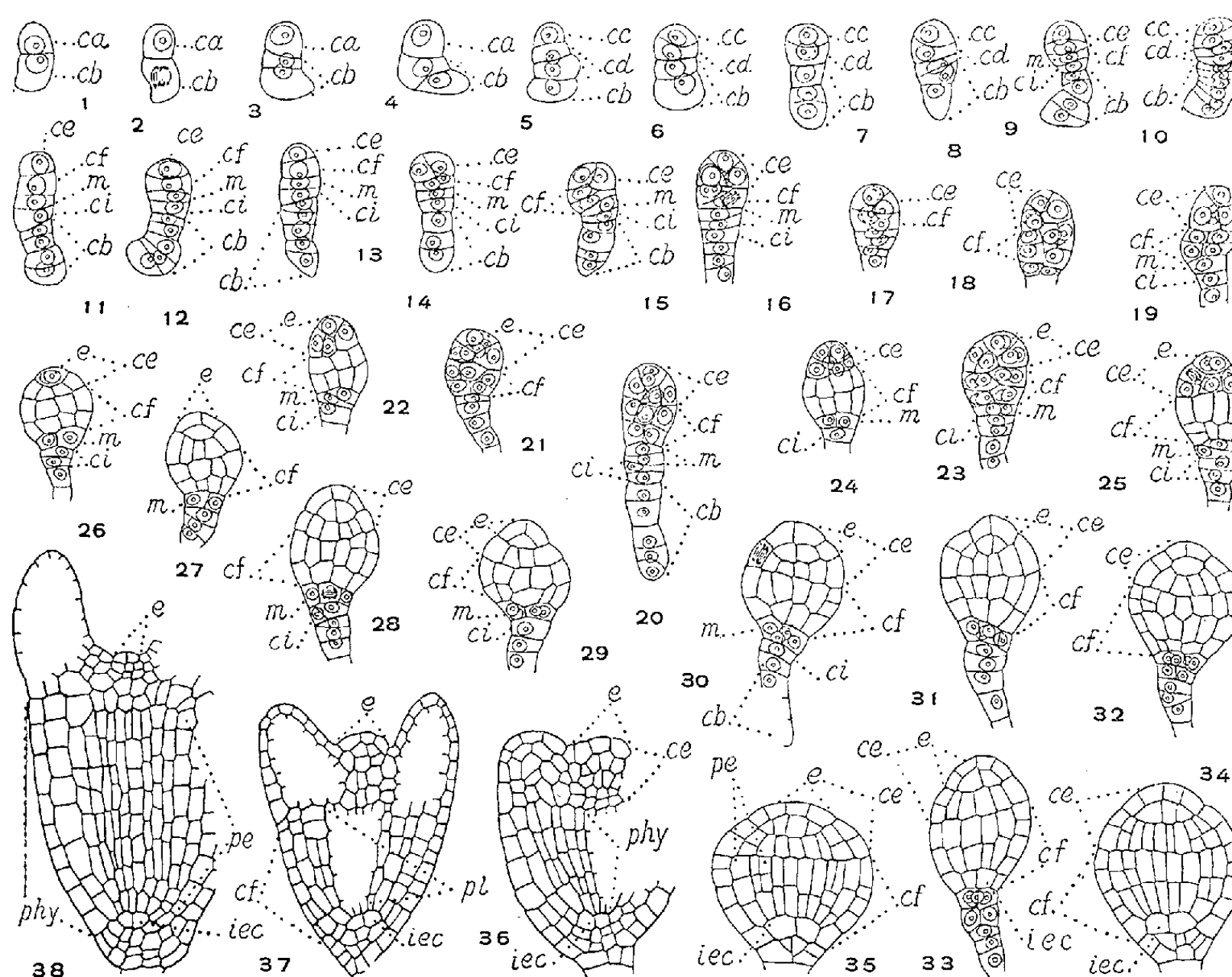


Fig. 1 à 38. — *Dicranostigma Franchetianum* (Prain) Fedde. — Les principaux termes du développement de l'embryon : *ca*, cellule apicale du proembryon bicellulaire ; *cb*, cellule basale ou partie inférieure du suspenseur ; *cc* et *cd*, cellules-filles de *ca* ; *m* et *ci*, cellules-filles de *cd* ; *ce* et *cf*, cellules-filles de *cc* ; *e*, épiphyse ; *phy*, partie hypocotylée ; *iec*, initiales de l'écorce de la racine ; *pl*, plérôme ; *pe*, périlème. G = 330 ; 250 en 37 et 38.

Dans une seconde étape, *ce* se cloisonne obliquement (*fig. 14, 15* et *17*) *cf*, prend une paroi verticale (*fig. 14, 17* et *18*) ou, plus rarement, oblique (*fig. 15* et *16*), *m* se divise longitudinalement (*fig. 24, 26* et *27*), transversalement (*fig. 16* et *21*) ou même obliquement (*fig. 22* et *25*) ; une cloison généralement transversale s'établit en *ci*. Il s'agit de variations qui, intervenant dès la troisième génération, jouent encore un rôle important dans la classification, car elles déterminent l'appartenance des formes à des groupes différents. Les

embryons qui présentent une paroi verticale en *cf* se rattachent à la sous-série **b'**<sub>1</sub>; ceux qui ont une paroi oblique sont intermédiaires entre la sous-série précédente et la sous-série **b'**<sub>2</sub>, caractérisée par la présence d'une paroi transversale en *cf*.

Dans une troisième étape, on assiste à l'édification des parties fondamentales du proembryon. Au niveau de *ce*, une cloison isole, vers le haut, dans l'élément le plus volumineux, une cellule épiphysaire et, vers le bas, une cellule qui concourt avec les autres éléments de l'étage *ce*, à l'édification de la partie cotylée *sensu stricto* (*fig.* 16, 18, 19 et suiv.). La présence de l'épiphyse se traduit nettement, aux stades suivants, par la formation d'une saillie apiculée au sommet du proembryon (*fig.* 27 à 38). L'étage *cf* engendre la partie hypocotylée et les initiales de l'écorce de la racine. La cellule *m* ou sa cellule-fille supérieure donne naissance au primordium de la coiffe. Les descendantes de la cellule *ci* contribuent, avec les éléments issus de *cb*, à la formation d'un suspenseur filamenteux.

L'embryon du *Dicranostigma Franchetianum* présente, dans son développement, les plus grandes similitudes avec certaines formes du *Chelidonium majus*, qu'il rappelle également par la présence d'une épiphyse bien développée, saillante au sommet du proembryon. Toutes les formes observées se rattachent à la sous-série **b'**; la plupart d'entre elles en raison du cloisonnement vertical de *cf* trouvent place dans le 13<sup>e</sup> groupe embryogénique, mais les embryons, qui présentent au niveau de *cf*, une première cloison oblique, font passage au 14<sup>e</sup> groupe, défini par la division horizontale de cette même cellule. En définitive, l'embryogenèse du *Dicranostigma* est bien plus régulière que celle de la Chélidoine où des variations apparaissent déjà dans la nature de la tétrade *seconde*.

Ces résultats tendent à confirmer l'homogénéité de la tribu des Chélidoniées. D'autre part, un développement identique à celui des Chélidoniées se rencontre chez d'autres Papavéroïdées, les Eschscholziées<sup>(1)</sup>, avec des variations qui entraînent la répartition des formes embryonnaires dans des groupes aussi variés que dans le cas de la Chélidoine. Par contre, les embryons, d'une autre tribu de cette sous-famille, les Papavérées, se comportent de façon très spéciale, les uns appartenant à la première période [(5) et (6)] et les autres à la troisième période de la classification embryogénique. Cependant, toutes les Papavéroïdées possèdent en commun la particularité de se rattacher, quelle que soit la période, au même mégarchétype V, caractérisé par le fait que les cellules *m* et *ci* des diverses tétrades sont à l'origine, uniquement, de la coiffe et du suspenseur.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(1) *Bull. Herb. Boiss.*, 3, 1895, p. 576.

(2) A. ENGLER et K. PRANTL, *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, 17 b, 1936, p. 5.

(3) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 678; *Ann. Sc. nat. Bot.*, 10<sup>e</sup> série, 19, 1937, p. 445-466.

(4) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 485.

(5) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 902 et 1119; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 75, 1928, p. 452.

(6) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 979.

(Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.)



PHYTOPHYSIOLOGIE. — *Action de films hydrofuges d'organosiliciques sur le cycle végétatif et sur la résistance des végétaux à la sécheresse. Application en agronomie.* Note (\*) de MM. **PIERRE-MARCEL DURQUÉTY** et **PIERRE MAGIMEL**, présentée par M. René Souèges.

Des films hydrofuges ont été déposés sur une série de surfaces végétales. Un ralentissement de la transpiration a été vérifié par une méthode utilisant l'iode 131 et par une méthode hygrophotographique. Les résultats agronomiques découlant de cette action physique locale sont : un retard du cycle végétatif, une augmentation de la résistance à la sécheresse.

*Principe.* — Le dépôt du film d'organosilicique est obtenu à partir : 1° d'émulsions de diméthylsilicones (viscosité 200 à 1000 centistokes) en présence d'un dope lipophile (polyéthoxester d'acide oléique) et d'un agent mouillant dans la phase aqueuse (polyéthylène-glycol tert-dodécyl thio-éther); 2° de solutions aqueuses de méthylsiliconate de potassium, complexé avec un sel organique de cuivre, en présence d'un excès d'acide (le pH passe de 12 à 6-7, la solution restant limpide).

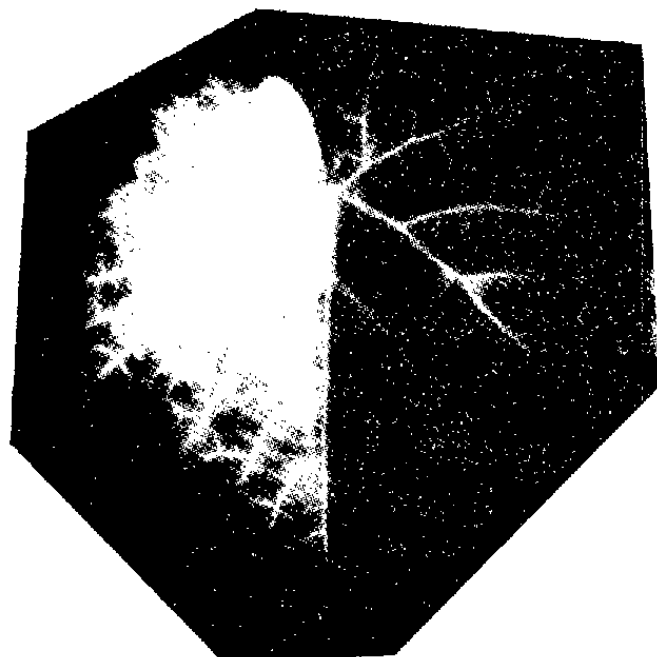


Fig. 1. — Autoradiogramme d'une feuille de *Vitis vinifera* L. Une moitié de la feuille (face inférieure) a été badigeonnée avec le complexe organosilicique. L'iode n'a pas migré des nervures vers le parenchyme correspondant.

*Méthode d'étude de l'action des films.* — L'action des films d'organosiliciques est étudiée par deux méthodes : 1° Étude du transfert de l'iode 131. Cette étude est pratiquée par autoradiographie de la feuille. Le badigeon ou la pulvérisation d'une portion localisée du limbe avec une des deux préparations indiquées ci-dessus, limite fortement le transfert d'iode 131 vers la zone correspondante du parenchyme <sup>(1)</sup>; 2° Méthode hygrophotographique <sup>(2)</sup>. L'humidité locale transpirée est révélée par le jaunissement photochimique d'une plaque au gélatino-iodure d'argent et de mercure.



Le badigeonnage ou la pulvérisation d'une portion localisée du limbe avec les préparations d'organosiliciques envisagées diminue fortement la transpiration de la zone intéressée.

*Effets obtenus.* — 1° Dépôt sur bourgeon. Ce traitement effectué sur bourgeon dormant ou sur bourgeon en voie de débourrement, déclenche un retard des différentes phases du cycle végétatif. Ce décalage peut porter isolément ou simultanément sur le débourrement, la floraison et la maturation suivant le processus expérimental qu'on envisage. Selon



Fig. 2. — Plante témoin de *Vitis vinifera* L. (var. Cruchén blanc) greffée sur une plante hybride de *V. riparia* Michx et de *V. rupestris* Sch. le 3309 C.

les concentrations en produit actif, le retard de débourrement peut être ajusté de trois jours à un mois; 2° Dépôt sur feuilles et inflorescences. Ce dépôt, véritable cuticule artificielle, augmente fortement la résistance de l'organe végétal à l'action de la sécheresse.

*Transit des gaz à travers la couche déposée.* — La couche déposée est perméable à l'oxygène, à l'azote et au gaz carbonique. La feuille n'est donc pas en anaérobiose.

Aucune phytotoxicité du film d'organosilicique adsorbé n'a été observée. Le rendement agronomique n'est pas modifié par le dépôt de la préparation à base d'organosiliciques sur le bourgeon.

*Conclusion.* — L'intérêt botanique des applications de diméthylpolysiloxanes et de méthylsiliconates (ou dérivés) paraît important, tant du

point de vue agronomique — en raison de leur efficacité remarquable à forte dilution — que du point de vue scientifique pur, en tant que moyen d'étude des interactions entre la dynamique de l'eau et le métabolisme général du végétal.



Fig. 3. — Plante traitée avec un complexe organosilicique sur bourgeon en voie de débourrement (même variété greffée sur même porte-greffe) (photographies 2 et 3 prises à la même date).

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) P. MAGIMEL, P. M. DURQUÉTY et P. LEGRUX, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1823.

(<sup>2</sup>) J. SIVADJIAN, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 2478; 242, 1956, p. 161.

(Station de Recherches viticoles, I. N. R. A., Pont-de-la-Maye, Gironde et Laboratoire d'Hygiène de la Faculté de Médecine de Bordeaux.)

PHYTOCHIMIE. — *Recherches sur les alcaloïdes de Burasaia madagascariensis D. C. Obtention du nitrate naturel de burasaine*. Note de M. ALBERT RESPLANDY, présentée par M. Roger Heim.

En faisant suivre d'une chromatographie sur alumine l'extraction par des solvants neutres du bois de cette Ménispermacée, on a isolé le nitrate d'un alcaloïde nouveau préexistant dans la plante.

C. R., 1957, 2<sup>e</sup> Semestre. (T. 245, N° 6.)

Le *Burasaia madagascariensis*, utilisé dans la pharmacopée locale, avait suscité l'espoir qu'il pourrait contenir des alcaloïdes actifs contre le paludisme. Les essais pharmacodynamiques d'extraits de racines <sup>(1)</sup> et de bois <sup>(2)</sup> n'ayant pas été poursuivis, il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude chimique détaillée de ces alcaloïdes.

Le présent travail porte sur du matériel <sup>(3)</sup> écorcé, prélevé dans un lot de branches ayant de 6 à 12 cm de diamètre.

Les essais d'extraction directe par percolation acide ou basique ayant été infructueux, nous avons adopté le procédé suivant : le bois, réduit en poudre grossière, est extrait à chaud par l'alcool à 95° C; le résidu sec de l'extraction est épuisé par le chloroforme bouillant et ce dernier solvant éliminé; la solution acétonique de la phase résiduelle est chromatographiée sur alumine neutre; l'élution par l'acétone puis par l'acétone éthanolique conduit à la séparation de trois fractions alcaloïdiques cristallines.

La fraction la plus importante (0,4 % du bois sec), seule examinée ici <sup>(4)</sup>, se présente sous forme d'aiguilles jaune orangé se décomposant vers 240°, perdant leur éclat à l'air en prenant une teinte franchement jaune.

Ces cristaux, insolubles dans l'éther et le benzène, se dissolvent facilement dans l'eau, l'alcool, le chloroforme et l'acétone en donnant des solutions fortement colorées, optiquement inactives. La substance, après dessiccation (4,7 % d'eau), répond à la formule  $C_{21}H_{24}O_7N_2$  (trouvé %, C 60,54; H 5,69; N 6,68; calculé %, C 60,57; H 5,76; N 6,73).

Elle donne un picrate qui se présente sous forme de fines aiguilles jaunes : F 228°,  $C_{27}H_{26}O_{11}N_4$  (trouvé %, C 55,72; H 4,43; N 9,45; calculé %, C 55,67; H 4,46; N 9,60) correspondant à la base  $C_{21}H_{23}O_4N$ .

L'acide chloroplatinique précipite une poudre jaune dont l'analyse (Pt 18,2 %) confirme qu'il n'y a qu'un seul atome d'azote dans la molécule de la base.

La substance que nous avons isolée répond donc à la formule  $C_{21}H_{23}O_4N$ ,  $NO_3H$  qui fait apparaître que l'alcaloïde est salifié par l'acide nitrique. L'acide a été identifié à l'état de nitrate de cinchonamine <sup>(5)</sup> et dosé par le nitron ( $NO_3H$ , trouvé %, 14,8; calculé % 15,1).

Les données de la chromatographie sur papier du nitrate <sup>(6)</sup> n'ont pas permis d'orienter nos recherches vers une structure particulière <sup>(7)</sup>. Par contre, la chromatographie sur papier des produits de dégradation par  $NO_3H$  dilué ainsi que celle du produit de la distillation sur potasse (formation d'un dérivé isoquinoléique) impliquent un rapprochement avec les alcaloïdes protoberbériques et notamment les bases quaternaires colorées de ce groupe : berbérine, palmatine, jatrorrhizine, columbamine.

Notre alcaloïde présente avec les bases quaternaires protoberbériques les caractères communs suivants : inactivité optique, présence de quatre fonctions oxygénées (quatre groupes méthoxyles  $OCH_3$  %, trouvé %, 30,1; calculé %, 30,1).

29,8), présence d'un chromophore qui, compte tenu du noyau isoquinoléique de la molécule, de l'impossibilité d'obtention d'un iodométhylate, de la condensation de notre substance <sup>(8)</sup> implique une double liaison sur l'azote.

De plus, cette hypothèse explique également le comportement de la base libre qui n'est extractible de ses solutions aqueuses alcalines que par une longue perforation par le chloroforme.

Enfin, l'hydrogénation électrolytique conduit à une base incolore, F 151°;  $C_{21}H_{25}O_4N$  (trouvé %, C 71,02; H 7,08; N 4,22; calculé %, C 70,98; H 7,04; N 3,95). Cette fixation d'hydrogène concourt à prouver que la substance que nous avons isolée est le nitrate naturel d'un alcaloïde qui ne différerait de la palmatine que par la saturation d'une double liaison. Nous proposons de désigner sous le nom de *burasaine* ce nouvel alcaloïde.

<sup>(1)</sup> S. DAVIDSON, *E. African Med. J.*, 22, 1945, p. 80-85.

<sup>(2)</sup> SPENCER et al., *Lloydia*, 10, n° 3, 1947, p. 145.

<sup>(3)</sup> Procuré par le Professeur J. Millot, Directeur de l'Institut de Recherches Scientifiques de Madagascar.

<sup>(4)</sup> L'étude des autres fractions alcaloïdiques est poursuivie.

<sup>(5)</sup> ARNAUD, *Comptes rendus*, 99, 1884, p. 190.

<sup>(6)</sup> A. RESPLANDY, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2527.

<sup>(7)</sup> A. RESPLANDY, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 496.

<sup>(8)</sup> M. FRÈREJACQUE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1939, p. 1008.

(Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés,  
du Muséum national d'Histoire naturelle, Paris.)

MORPHOGENÈSE. — *Origine de l'organisation radiaire dans la régénération des Actinies*. Note (\*) de M. MARCEL ABELOOS, transmise par M. Maurice Caullery.

Un fragment d'Actinie (*Actinia equina* L.) découpé par une section verticale, analogue à un « fragment de laceration », est capable de régénération lorsque certaines des cloisons qu'il renferme sont pourvues d'une partie de leur bord libre muni d'un filament mésentérique.

Après la fermeture du fragment, due à l'activité de la paroi pédieuse au voisinage de la section, le premier indice extérieur de régénération est la récupération de la turgescence et l'ouverture d'une nouvelle bouche sous la forme d'un petit orifice circulaire. Le pharynx régénéré, qui dérive de l'épithélium des filaments mésentériques (*tissu entéro-pharyngien*) des cloisons anciennes <sup>(1)</sup>, paraît se former d'abord en profondeur, puis s'accroît pour se mettre en relation avec l'extérieur par une bouche.

En général, le pharynx est unique et rattaché à plusieurs couples principaux de cloisons anciennes. Mais, comme l'a déjà constaté O. Carlgren <sup>(2)</sup>

chez *Sagartia viduata*, les anomalies sont fréquentes. Un fragment de lacération peut acquérir deux pharynx et deux bouches, ou bien deux pharynx fusionnés dans leur partie supérieure et une seule bouche. Un pharynx régénéré peut dépendre d'une seule cloison ancienne et il arrive que les deux cloisons d'un même couple engendrent chacune un pharynx. La genèse d'un pharynx dans un fragment clos et non turgescent résulte de la faculté que possède, dans ces conditions, le « tissu entéro-pharyngien » de se souder à lui-même et de se mettre en rapport avec l'ectoderme. Le caractère généralement unique de la bouche résulte de la disparition de cette faculté dès que le fragment a récupéré une turgescence interne.

D'autre part, dans le secteur cicatriciel d'un fragment de lacération en régénération apparaissent de nouvelles cloisons grêles et rapprochées, qui se mettent en rapport avec le nouveau pharynx. Ces cloisons ne sont pas, comme l'a admis Carlgren, des néoformations engendrées selon un plan plus ou moins inspiré du plan ontogénétique. Les reconstitutions complètes d'après des coupes histologiques sériées montrent que, chez *A. equina*, chaque cloison régénérée constitue en réalité le prolongement d'une cloison principale ancienne, avec laquelle elle reste temporairement en relation au pôle aboral. Chaque cloison nouvelle est symétrique de la cloison mère par rapport au plan de la section. Par un processus de *symétrisation* dans un méridien, un fragment de cloison représentant une portion de rayon de l'individu ancien engendre deux cloisons opposées représentant un diamètre complet de l'individu régénéré.

Dans l'organisation de l'actinie en direction méridienne, l'unité morphogénétique autorégulatrice est donc constituée, non par la loge (antimère), mais par l'ensemble d'une loge et de la loge opposée (*double antimère*). Cette unité autorégulatrice possède une double symétrie bilatérale du type Cténophore. Dans l'individu normal, un plan de symétrie bilatérale, le plan directeur, est commun à toutes les unités dont la réunion constitue le polype. L'accroissement de l'actinie résulte de l'intercalation régulière de nouvelles unités semblables selon un processus qui relève de la *multiplication* des systèmes morphogénétiques.

Dans l'individu provenant de la régénération d'un fragment de lacération, le plan de symétrie commun aux doubles antimères est dirigé comme le plan de section qui a détaché le fragment. Mais, chez *A. equina*, il n'y a pas régénération de nouvelles cloisons directrices ni de nouveaux siphonoglyphes en l'absence de cloisons directrices anciennes. Les cloisons directrices anciennes éventuellement présentes conservent leur orientation musculaire caractéristique, la transmettent aux cloisons nouvelles qu'elles peuvent engendrer par symétrisation et provoquent la différenciation de siphonoglyphes dans les méridiens correspondants du pharynx régénéré. Mais un tube pharyngien régénéré en l'absence de cloisons directrices

anciennes ne récupère pas de lui-même sa symétrie bilatérale et ses deux siphonoglyphes.

*En résumé* : 1° la régénération d'un pharynx résulte d'une réaction mécanique du tissu entéro-pharyngien dans un fragment clos non turgescent; 2° les premières cloisons régénérées dans un fragment de lacération dérivent de cloisons anciennes par un processus autorégulateur de « symétrisation » dans un méridien; 3° le rétablissement d'une organisation radiaire dans un fragment de lacération est lié au caractère unique de la bouche régénérée et au rattachement secondaire des autres cloisons au pharynx régénéré.

Le schème d'organisation hexamère caractéristique de l'actinie résulte des conditions réalisées aux stades précoces de l'ontogénie; mais il n'existe pas de mécanisme autorégulateur de corrélations tendant à le rétablir aux stades ultérieurs. Du point de vue de la causalité morphogénétique, l'actinie ne possède pas de symétrie axiale; elle est constituée par la juxtaposition de systèmes d'intégration (doubles antimères) à symétrie bilatérale.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) M. ABELOOS, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2998.

(<sup>2</sup>) *Kungl. Svenska Vetensk. Akad. Handl.*, 37, 1905; 43, 1908.

PHYSIOLOGIE. — *Nouvelles études sur le rôle vicariant de l'acide ascorbique en carence B<sub>2</sub>*. Note (\*) de M<sup>lle</sup> THÉRÈSE TERROINE (<sup>1</sup>), présentée par M. Maurice Lemoigne.

1. L'influence préventivement favorable de l'acide ascorbique sur l'évolution pondérale de rats carencés en B<sub>2</sub> n'est ni immédiate ni totale. 2. L'acide ascorbique est incapable de stimuler la croissance *L. casei* dans un milieu pauvre en B<sub>2</sub>. 3. Le rôle protecteur de l'acide ascorbique contre la carence en B<sub>2</sub> chez le Rat est indépendant de la réalisation ou de l'absence d'une économie de la vitamine B<sub>2</sub>.

Poursuivant l'étude du rôle protecteur de l'acide ascorbique contre la carence B<sub>2</sub>, nous avons mis en évidence trois résultats nouveaux.

1. *Caractères de l'influence favorable de l'acide ascorbique sur la croissance des rats carencés en B<sub>2</sub>*. — Quatre lots de rats mâles albinos Wistar pesant initialement 60 g sont soumis respectivement durant deux mois à l'un des régimes suivants dont la composition a été antérieurement donnée (<sup>2</sup>) : régime de carence ordinaire en riboflavine; régime précédent additionné de 2 % d'acide ascorbique; régime témoin *complet* donné en *quantité restreinte* égale à celle consommée par le lot carencé en B<sub>2</sub> non supplémenté d'acide ascorbique; régime témoin *complet* donné *ad libitum*.



De l'examen de la figure 1 — où les courbes d'évolution pondérale sont des moyennes de trois études portant pour chaque lot sur une somme de 40 animaux — il apparaît que :

1° L'action stimulante de l'acide ascorbique sur la croissance de rats carencés en B<sub>2</sub> — action déjà signalée par Daft et coll. <sup>(3)</sup> — n'est pas immédiate; elle n'apparaît nettement qu'à partir de la troisième semaine de traitement en assurant alors une supériorité pondérale moyenne de 20 puis de 30 % sur le lot carencé B<sub>2</sub> non supplémenté.

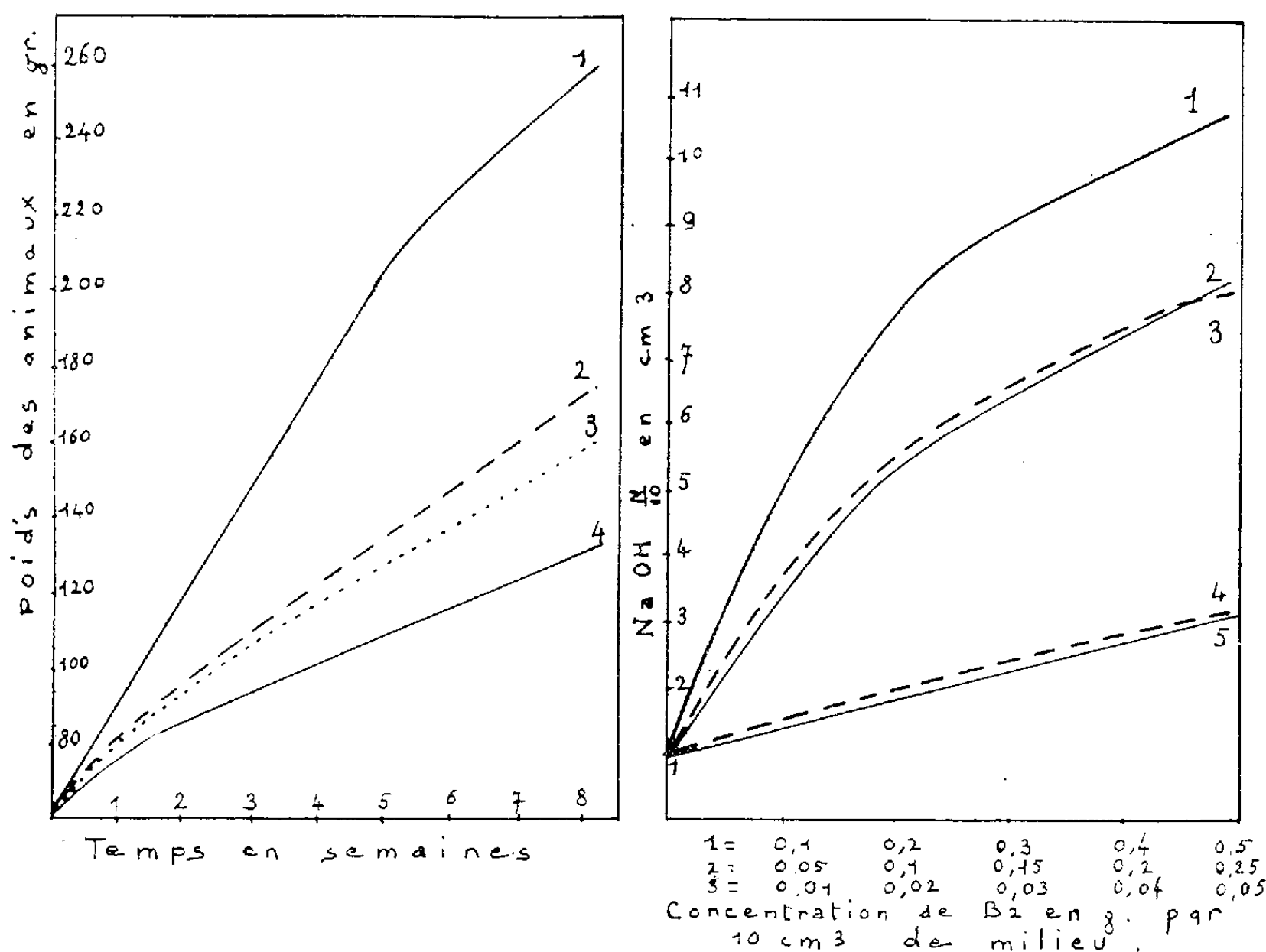


Fig. 1. — Croissance comparée de rats recevant :

1, un régime normal *ad libitum*; 2, un régime carencé en B<sub>2</sub> et supplémenté avec 2% d'acide ascorbique; 3, un régime normal limité; 4, un régime carencé en B<sub>2</sub>.

Fig. 2. — Croissance comparée de *L. casei* recevant :

1, les concentrations optima de B<sub>2</sub>; 2 et 5, la moitié et le 1/10<sup>e</sup> des concentrations optima; 3 et 4, les concentrations sous-optima précédentes additionnées de 2 mg d'acide ascorbique.

2° La croissance des animaux carencés en B<sub>2</sub> et recevant de l'acide ascorbique est inférieure de 25 à 40 % par rapport à celle des animaux témoins nourris *ad libitum*. Mais les quantités ingérées sont également plus faibles dans le premier lot que dans le second.

3° C'est pourquoi, pour mieux saisir l'étendue des différences entre l'évolution pondérale des différents lots, il convient de considérer le coefficient d'utilisation de la ration c'est-à-dire le rapport du gain de poids aux quantités ingérées.

Dans ces conditions, on observe que :

a. le coefficient d'utilisation de la ration est rigoureusement identique, soit d'une valeur de 0,23, pour les sujets témoins qu'ils soient soumis à une alimentation *ad libitum* ou *restreinte*.

b. l'administration d'acide ascorbique au régime de carence B<sub>2</sub> améliore de 30 % le coefficient d'utilisation de la ration par rapport à celui des animaux carencés non supplémentés. La valeur du coefficient est en effet de 0,18 dans le premier cas et de 0,14 dans le second.

2. *Inaptitude de l'acide ascorbique à stimuler la croissance de L. casei subcarencé en B<sub>2</sub>*. — Comme le montre la figure 2 le développement très limité de *L. casei* dans un milieu de culture renfermant la moitié ou le 1/10<sup>e</sup> des concentrations optima de B<sub>2</sub> n'est nullement stimulé par l'addition d'acide ascorbique à raison de 2 mg/10 ml de milieu. Des doses d'acide ascorbique de 5 mg ou de 500 µg sont tout aussi inefficaces à activer la croissance du bacille mesurée par dosage acidimétrique selon la méthode classique de Snell et Strong. Ces résultats négatifs soulignent une importante différence entre la protection exercée par l'acide ascorbique contre les carences B<sub>2</sub> et B<sub>1</sub>. L'acide ascorbique réussit, en effet, à protéger considérablement contre la carence B<sub>1</sub> non seulement le Rat [Daft et coll. (3)] mais aussi le *L. fermenti* [Fang et coll. (4)], ainsi que nous l'avons vérifié.

3. *Le problème de l'épargne de la riboflavine par l'acide ascorbique*. — De l'ensemble de nos résultats — dont l'essentiel apparaît dans le tableau ci-dessous où sont consignées les valeurs comparées des concentrations hépatiques en B<sub>2</sub> de lots de rats carencés en riboflavine recevant ou non de l'acide ascorbique et d'un lot témoin — il ressort essentiellement que :

Nature des régimes.	Nombre d'animaux utilisés.	Poids des animaux.	Concentration hépatique en B <sub>2</sub> (µg/g frais).
Régime <i>normal</i> donné en quantité			
<i>restreinte</i> .....	30	157 (118-216)	19,54 (15,6 -23,60)
Régime carencé en B <sub>2</sub> .....	30	125 (78-165)	(8,91 (6,6 -13,9)
Régime carencé en B <sub>2</sub> + 2% d'acide	25	165	9,40
ascorbique.....		(123-215)	(6,9 -12,60)
	12	178 (144-230)	12,1 (11,20-15,60)

1° Sur des bases statistiquement valables, l'acide ascorbique ne permet pas d'économie de la vitamine B<sub>2</sub> dans la moitié des cas, et réalise dans l'autre moitié une épargne de la vitamine s'élevant à 35 % en moyenne.

2° La protection exercée par l'acide ascorbique chez le Rat contre les symptômes apparents de la carence en riboflavine ou contre ses troubles



métaboliques, tels que ceux du catabolisme du tryptophane <sup>(2)</sup>, apparaît indépendante de la réalisation ou de l'absence d'une économie partielle de la vitamine B<sub>2</sub>. Le rôle favorable de l'acide ascorbique contre la carence en riboflavine chez le Rat ne peut donc s'expliquer par une épargne de cette vitamine.

(Laboratoire de Biochimie de la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue.)

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) Avec la collaboration technique de M<sup>lles</sup> G. Roux et L. F. Buisson.

(<sup>2</sup>) F. CHARCONNET-HARDING et T. TERROINE, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 866.

(<sup>3</sup>) F. S. DALFT et K. SCHWARZ, *Fed. Proc.*, 11, 1952, p. 200.

(<sup>4</sup>) S. C. FANG et J. S. BUTTS, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 82, 1953, p. 617.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Comparaison de la résistance de divers organes musculaires à l'action des pressions hydrostatiques élevées. Note (\*)* de M. **PIERRE GAVAUDAN**, M<sup>lle</sup> **HÉLÈNE POUSSEL** et M. **MICHEL GUYOT**, présentée par M. Clément Bressou.

Le cœur de l'embryon de poulet et l'amnios, l'utérus de lapine et le muscle dorsal de sangsue excités par leurs excitants spécifiques présentent une résistance considérable à l'action des pressions hydrostatiques élevées.

Dans une précédente Note <sup>(1)</sup> nous avons étudié l'action des pressions hydrostatiques élevées sur l'intestin isolé d'homéotherme en relation avec les problèmes posés par la baronarcose et par les phénomènes cytonarcotiques en général. Dans le même esprit, nous avons poursuivi nos recherches par la comparaison de la résistance de la musculature de l'intestin isolé d'homéotherme avec celle de muscles très différents tels que le cœur et la paroi amniotique de l'embryon de poulet, l'utérus de lapine et le muscle dorsal de sangsue.

Il était intéressant de connaître la résistance du muscle cardiaque des homéothermes aux pressions hydrostatiques élevées; en effet, d'après F. H. Johnson, H. Eyring et M. J. Polissar <sup>(2)</sup>, il semblerait que seul le cœur des poïkilothermes ait été étudié sous ce rapport, notamment celui de la tortue d'eau douce [D. J. Edwards et D. E. Brown <sup>(3)</sup>], de la grenouille et de la roussette [U. Ebbecke <sup>(4)</sup>] et du têtard de grenouille [J. Landau et D. A. Marsland <sup>(5)</sup>]. L'embryon de poulet s'est montré un matériel favorable à l'expérimentation, comme nous l'avions supposé *a priori* puisqu'il vit dans les conditions d'un animal aquatique sans appareil respiratoire aérien. Nous avons opéré selon la technique suivante sur des œufs de poule aux 9<sup>e</sup>, 11<sup>e</sup> et 12<sup>e</sup> jours de l'incubation : après vérification par mirage du bon état de l'embryon et remplissage de la chambre à air

par du liquide de Tyrode, l'œuf était immergé dans la bombe-laboratoire et soumis à des pressions de 300 à 900 atm pendant des temps de 2 à 10 mn à la température de 39°,5. Nous ignorons encore si une longue survie et un développement de l'embryon soumis à un tel traitement seraient possibles. Immédiatement après décompression, l'embryon était examiné par mirage ou après extraction hors de l'œuf en lui conservant toutes ses annexes dans le Tyrode chaud.

L'examen de l'embryon par mirage, ou après isolement, nous a permis d'observer dès les premiers instants suivant la décompression (de 1 à 5 mn) les mouvements de péristaltisme du sac amniotique, même après l'action de 900 atm pendant 7 mn. L'observation du cœur nécessitant une préparation un peu plus longue qui dure quelques minutes, il nous a été jusqu'à présent difficile d'apprécier exactement le temps de retour et même de savoir, dans certains cas, si le fonctionnement de l'organe avait été complètement suspendu. Mais, quels que soient la pression et le temps, nous avons toujours observé une activité rythmique durable déclenchée naturellement ou par l'excitation mécanique ou thermique du courant de liquide physiologique maintenant la préparation en bon état; ainsi, 20 mn après l'action de 900 atm pendant 10 mn, le rythme était de 100 battements par minute à 39°.

Nous avons aussi comprimé l'embryon isolé avec ses annexes ou le cœur lui-même isolé de l'embryon et les résultats ont été analogues (cœur isolé : 3 mn à 950 atm; battements : 2 mn 30 s après).

L'utérus de lapine ne présentant pas de mouvements spontanés, ces derniers étaient d'abord suscités par la posthypophyse (une ou deux unités pour 100 ml de Tyrode) administrée avant la compression. Les observations étaient effectuées d'abord à vue, 25 s après décompression, puis sur diagrammes. Une exposition de 2 mn à 900 atm n'a pas suspendu les mouvements alors qu'une exposition de 5 mn à la même pression les a inhibés; cependant dans ce dernier cas la réversibilité a été entière après 10 mn. Il s'agit là de résultats préliminaires mais l'utérus constitue un matériel capricieux et assez peu favorable dans nos conditions expérimentales.

Le muscle dorsal de sangsue ne manifeste aucun rythme spontané mais divers narcotiques indifférents (benzène, acétophénone, chloroforme, tétrachlorure de carbone) déclenchent des contractions rythmiques persistant de longues heures [G. Joachimoglu <sup>(6)</sup>, H. Poussel <sup>(7)</sup>, P. Gavaudan et J. Michon <sup>(8)</sup>] en agissant ici comme *excitants indifférents* <sup>(8)</sup>. Excité par le benzène, à l'activité thermodynamique d'ailleurs élevée de 0,30, le muscle dorsal de sangsue présente une rythmicité artificielle comparable à celle que possède naturellement l'intestin isolé de lapin avec la même constance et la même facilité d'observation; l'action du benzène n'est pas

lésante comme paraît l'être celle de substances narcotiques du même type provoquant une dépolarisation brutale et irréversible du nerf [L. J. Mullins et C. T. Gaffey (<sup>9</sup>)], à une activité thermodynamique également élevée. Quelques minutes après immersion dans la solution benzénique à l'activité 0,30 la rythmicité se déclenche et peut s'élever et se maintenir à une valeur de 15 à 20 oscillations par minute (total des contractions longitudinales plus fortes et des transversales plus faibles).

Soumis à l'action de la pression dans le liquide de Ringer pur le muscle entre en contracture et y demeure après décompression; il se comporte de même, comprimé dans la solution benzénique à l'activité 0,30, la contracture cédant cependant aux mouvements rythmiques. Enfin l'action des faibles pressions (300 atm) dans le liquide de Ringer pur ne déclenche pas la rythmicité et n'est donc pas excitante, contrairement à ce qui a été observé chez certains objets.

Les organes embryonnaires et l'utérus ne se prêtent pas bien à des mesures du temps de retour en fonction du temps et de la valeur de la compression mais le muscle dorsal de sangsue, objet très maniable, se prête mieux à ces déterminations dont voici des exemples :

Pression (atm).	Temps de compression (mn).	Temps de retour (mn).
400.....	20	Pas d'inhibition
500.....	25	Inhibition très brève
700.....	1	Pas d'inhibition
800.....	3	2,5
900.....	3	3

Le retour a été dans tous les cas excellent du point de vue du rythme, mais la puissance musculaire a été parfois diminuée. Les fragments comprimés ont été suivis pendant très longtemps et 15 à 24 h après 3 m à 850 atm la rythmicité était encore très bonne. Avec l'acétophénone aux pressions élevées le retour à la rythmicité est pratiquement nul. Cette substance, qui éveille un rythme très différent de celui du benzène, exerce une action spécifique qui n'est pas unique chez les narcotiques indifférents qui ne sont pas tous rythmogènes, certains tels les alcools inférieurs modifiant seulement le tonus.

Nos résultats montrent que le cœur de l'embryon d'oiseau et la musculature amniotique, ainsi que l'utérus de lapine et le muscle dorsal de sangsue présentent des degrés de résistance à la pression semblables entre eux et à celui de l'intestin de lapin. Le muscle de sangsue est à peine narcosé à 500 atm pendant 5 mn et est plus résistant que l'intestin isolé, mais il ne faut pas oublier qu'il s'agit ici de mouvements déclenchés par le benzène et non de mouvements spontanés. Inversement le muscle dorsal

de sangsue est plus sensible aux pressions élevées que l'intestin isolé de lapin.

De façon générale, en laissant de côté ces différences secondaires sur lesquelles nous reviendrons, on ne peut que s'étonner de l'homogénéité des résultats si l'on tient compte de l'éloignement systématique des objets, de la disparité des organes et des fonctions particulières de muscles si différents.

Il est très probable que la pression touche à une propriété fondamentale de la matière vivante et qu'entre 300 et 400 atm l'on modifie des structures ou des mécanismes qui doivent être très généraux et correspondent à une véritable constante biologique universelle.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) P. GAVAUDAN, H. POUSSEL et M. GUYOT, *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 366.

(<sup>2</sup>) *The kinetic basis of molecular biology*, New-York, Londres, 1954, p. 1-874.

(<sup>3</sup>) *J. cell. and compar. physiol.*, 3, 1934, p. 1-19.

(<sup>4</sup>) *Pflüg. Arch.*, 236, 1935, p. 416-426.

(<sup>5</sup>) *J. cell. and compar. physiol.*, 40, 1952, p. 367-381.

(<sup>6</sup>) *Biochem. Zeit.*, 136, 1925, p. 224-235.

(<sup>7</sup>) *Colloque Intern. C. N. R. S.*, 26, 1951, p. 157-162, *Mécanisme de la narcose*.

(<sup>8</sup>) *C. R. Soc. de Biol.*, 149, 1955, p. 1358-1360.

(<sup>9</sup>) *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 83, 1954, p. 144-149.

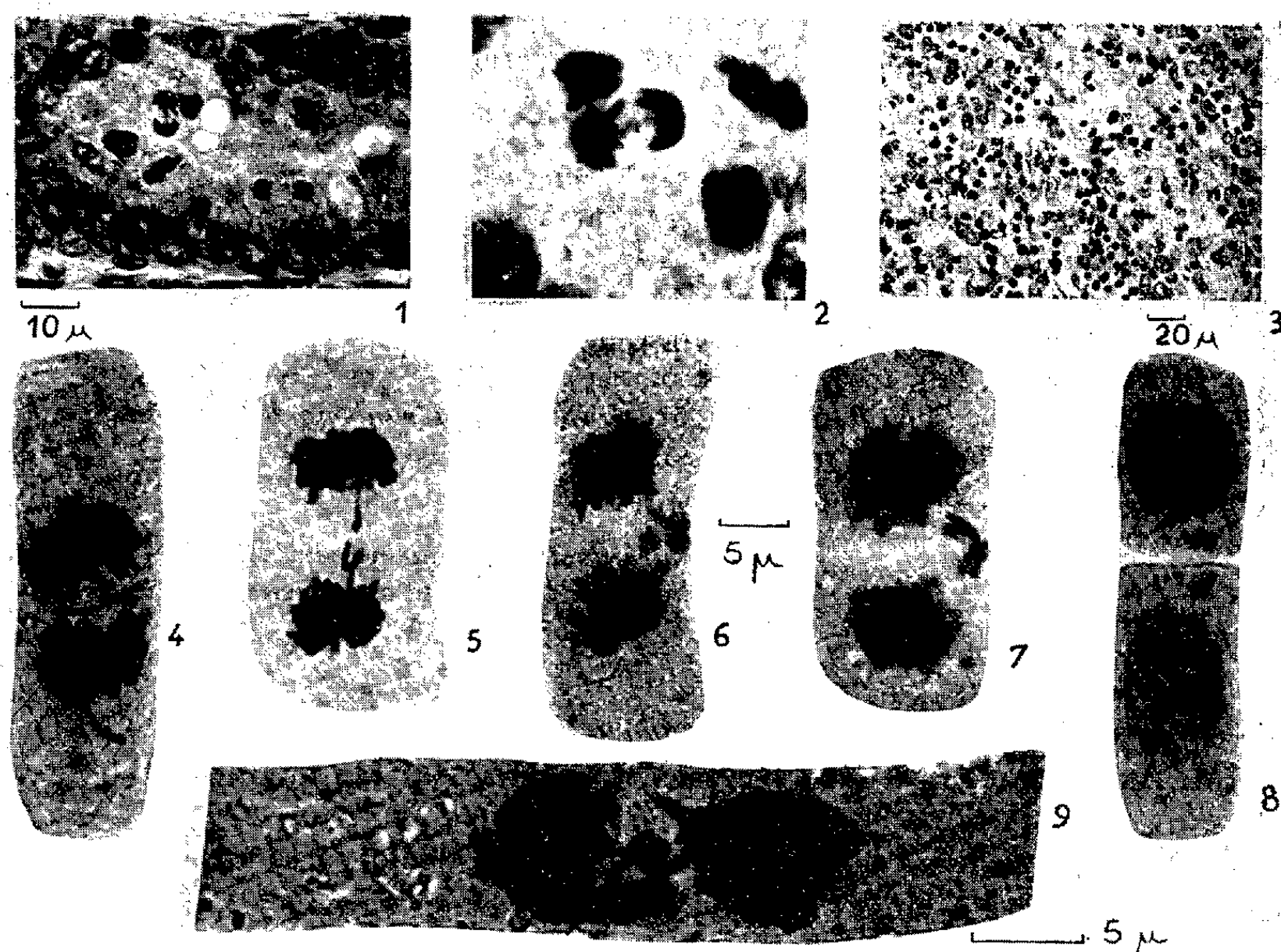
(Laboratoire de Physiologie végétale et de Physiologie cellulaire de la Faculté des Sciences de Poitiers.)

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Action chromatoclasique du glyoxal*. Note (\*) de MM. ANDRÉ THOMAS et GUY DEYSSON, transmise par M. Jacques Tréfouël.

L'action virulicide du glyoxal vient d'être découverte de façon indépendante aux États-Unis (<sup>1</sup>), en Hollande (<sup>2</sup>) et en France (<sup>3</sup>). Poursuivant nos recherches nous nous sommes demandé si le glyoxal agissait sur la chromatine des cellules animales et végétales différenciées. Les solutions de glyoxal portées à un pH voisin de la neutralité et diluées à l'eau distillée ont été soit injectées sous la peau du Rat blanc mâle ou femelle, soit utilisées comme milieu d'immersion pour les racines de bulbes d'*Allium sativum* L. et de plantules de *Pisum sativum* L. Après un délai variable, les rats ont été sacrifiés et leurs principaux viscères soumis à l'examen histologique, tandis que les racines baignées à nouveau dans le liquide de Knop dilué au demi, fournissaient des prélèvements échelonnés (Carnoy, orcéine acétique, réaction nucléaire).

Les rats ont reçu, pour un poids de 200 g environ, soit 0,5 ml, soit 1 ml (dose toxique) d'une solution de glyoxal à 10 %; ils ont été sacrifiés après 12, 23 et 36 h. Les résultats sont comparables aux deux doses uti-

lisées. Après 12 h, d'assez nombreuses mitoses, dans l'intestin grêle (duodenum) sont déjà profondément altérées; ce sont essentiellement des stathmométaphases à chromosomes agglutinés, avec présence de chromosomes ou de fragments de chromosomes aberrants. On observe quelques anaphases à chromosomes agglutinés, avec un ou plusieurs ponts chromosomiques (*fig. 1 et 2*). Dans la suite (23 et 36 h) ces mitoses dégénèrent. La même agglutination des chromosomes se retrouve dans d'autres cellules à multiplication active (testicule). Dans la rate, les pycnoses sont déjà



nombreuses après 12 h, elles sont d'une extrême fréquence à 23 h (*fig. 3*); on les observe de même, plus discrètes et plus tardives, dans d'autres organes (foie, pancréas).

Chez l'*Allium sativum* (noyau réticulé riche en chromatine), une solution de glyoxal à  $10^{-3}$  n'exerce aucune action sensible pendant les trois premiers jours. A  $10^{-2}$  se manifeste une inhibition mitotique de type préprophasique qui provoque la disparition des mitoses entre 24 et 48 h; quelques ponts chromosomiques apparaissent dans les figures mitotiques les plus tardives. A  $10^{-2}$ , l'intoxication est rapidement intense.

Mais, à la concentration de  $5 \cdot 10^{-3}$ , une action chromatoclasique importante se manifeste. Après 2 h d'immersion, alors que l'activité mito-

tique est normale, la fragmentation des chromosomes est rare. Toutefois, après retour en liquide de Knop au demi, on observe dans les heures suivantes (entre 3 et 42 h) de nombreux fragments, ainsi que la présence de chromosomes restés dans le champ fusorial. Les fragments sont encore très peu fréquents à la métaphase (ordre de 0,4 % des métaphases), ils se voient le plus souvent à l'anaphase (ordre de 10 % des anaphases); ils peuvent être doubles (fragments d'origine métaphasique : *fig. 6, 7, 8*) ou simples (fragments anaphasique : *fig. 4 et 5*); dans un petit nombre de cas, l'atteinte chromosomique se poursuit jusqu'à la pycnose (*fig. 9*). Si l'immersion dans le glyoxal à  $5 \cdot 10^{-3}$  est prolongée au-delà de 2 h (3, 6, 24 h), les mitoses, encore nombreuses, comportent de plus en plus fréquemment des ponts chromosomiques; puis survient, à partir de 6 h, l'agglutination des chromosomes métaphasiques, de même ordre que celle observée chez le Rat. Après 48 h, les cellules meurent, montrant de nombreuses mitoses abortives à chromosomes agglutinés et peu colorables.

Chez le Pois (noyau réticulé pauvre en chromatine), les phénomènes sont analogues à ceux observés chez l'Ail, mais la fragmentation des chromosomes est rare; les altérations consistent surtout en ponts chromosomiques ana-et télophasiques.

A titre de comparaison, nous signalerons que le méthylglyoxal (aldéhyde pyruvique), dans les mêmes conditions, se montre plus toxique et moins chromatoclasique que le glyoxal. Chez l'Ail, on observe seulement un petit nombre de ponts chromosomiques à partir de la concentration de  $10^{-4}$ ; à  $5 \cdot 10^{-4}$ , il y a disparition des mitoses en 24 h, puis mort; à  $10^{-3}$ , la mort survient entre 2 et 6 h d'immersion et il reste de nombreuses mitoses abortives. En outre, chez le Pois, le méthylglyoxal à  $10^{-3}$  produit en quelques heures une action mitoclasique totale (les métaphases sont toutes stathmocinétiques), rapidement suivie de la mort. Enfin, des oxalates solubles (de sodium, d'ammonium) ne sont pas chromatoclasiques jusqu'à la concentration de  $10^{-2}$ ; mais celle-ci, après 3 h d'immersion, entraîne la mort avec mitoses abortives à chromosomes agglutinés. A  $10^{-3}$  pendant plus de 24 h, une légère action mitoclasique se manifeste (rares stathmométaphases et cellules binucléées).

*Conclusion.* — Le glyoxal, qui est bactéricide et surtout virulicide, a donc une action principalement chromatoclasique ou radiomimétique, chez des cellules animales et végétales différenciées.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) B. D. TIFFANY, J. B. WRIGHT, R. B. MOFFETT, R. V. HEINZELMAN, R. B. STRUBE, B. D. ASPERGREN, E. A. LINCOLN et J. L. WHITE, *J. Amer. Soc.*, **79**, 1957, p. 1682; R. B. MOFFETT, B. D. TIFFANY, B. D. ASPERGREN, R. V. HEINZELMAN, *Ibid.*, p. 1687; J. B. WRIGHT, E. H. LINCOLN et R. V. HEINZELMAN, *Ibid.*, p. 1690; W. F. LIMANS, G. E. UNDERWOOD, E. A. SLATER, E. V. DAVIS et R. A. SIEM, *J. Immunol.*, **78**, 1957, p. 104.

(<sup>2</sup>) C. A. DE BOCK, J. BRUG et J. N. VALOP, *Nature*, **179**, 1957, p. 706.

(<sup>3</sup>) J. A. THOMAS et C. HANNOUN, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 2258 et 2329.

ENDOCRINOLOGIE. — *Influence de l'hormone lactogène sur le déséquilibre hormonal de la Ratte gestante traitée par la réserpine.* Note (\*) de MM. **HERBERT TUCHMANN-DUPLESSIS** et **RICHARD GERSHON**, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration de réserpine au début de la gestation est compatible avec l'implantation mais provoque des avortements précoces qui semblent dus à une déficience progestéronique. L'hormone lactogène en assurant le maintien des corps jaunes s'oppose dans la majorité des cas à l'action abortive de la réserpine.

Dans des Notes précédentes, nous avons signalé que la réserpine modifie l'équilibre hypophyso-génital de la Ratte (<sup>1</sup>). Elle supprime rapidement la kératinisation vaginale, induit des changements régressifs au niveau de l'ovaire et de l'utérus et modifie simultanément l'aspect cytologique de l'antéhypophyse (<sup>2</sup>). Chez la Ratte gestante la réserpine provoque des avortements (<sup>3</sup>). L'action nocive de cet alcaloïde a été également observée par Kehl et coll. (<sup>4</sup>). chez la Lapine Injectée au début de la gestation la réserpine empêche même l'implantation chez la Lapine.

Le déterminisme hormonal des avortements observés chez la Ratte paraissant probable, nous avons essayé d'analyser le mécanisme d'action de la réserpine en traitant des rattes, d'une part, par cet alcaloïde, de l'autre par une association de réserpine et d'hormones sexuelles ou hypophysaires.

Nous rapportons ici uniquement le résultat de deux séries d'expériences concernant des traitements par la réserpine et par une association réserpine-hormone lactogène.

Traitement.	Doses quotidiennes.	Nombre de rattes.	Diminution pondérale moyenne (%).	Pourcentage de rattes		
				avortant avant le 15 <sup>e</sup> jour.	ayant des fœtus vivants entre le 16 <sup>e</sup> et le 18 <sup>e</sup> jour.	sacrifiées au 20 <sup>e</sup> jour.
Réserpine (1 <sup>er</sup> jour).	25 µg pour 100 g	8	12	63	25	12
» (3 <sup>e</sup> jour)...	»	12	23	92	0	8
» (6 <sup>e</sup> jour)...	»	8	20	63	37	0
Réserpine (1 <sup>er</sup> jour)						
+ H. lactogène (4 <sup>e</sup> jour).....	{ 25 µg pour 100 g } 5 U. I.	9	25	22	22	66
Réserpine (1 <sup>er</sup> jour)						
+ H. lactogène (7 <sup>e</sup> jour).....	{ 25 µg pour 100 g } 5 U. I.	4	36	100	0	0



La réserpine a été administrée par voie sous-cutanée à la dose quotidienne de 25  $\mu$ g pour 100 g d'animal et l'hormone lactogène à raison de 5 U. I. par jour.

Les rattes traitées par la réserpine ont été divisées en trois lots pour lesquels le traitement a été respectivement institué 1, 3 et 6 jours après l'accouplement. Lors des traitements associés, la réserpine a été administrée à partir du 1<sup>er</sup> jour et l'hormone lactogène fut injectée dans un groupe à partir du 4<sup>e</sup> jour, dans l'autre seulement à partir du 7<sup>e</sup> jour de la gestation. L'évolution de la gestation a été suivie par des frottis vaginaux quotidiens et par des laparatomies exploratrices. Les ovaires ont été prélevés au moment du sacrifice et examinés selon les techniques histologiques courantes.

Le tableau qui résume les résultats de ces deux séries d'expériences fait apparaître le grand pouvoir abortif de la réserpine. Chez tous les animaux traités par la réserpine le pourcentage d'implantation est aussi élevé que chez les rattes non traitées, la gestation n'évolue cependant jusqu'au 20<sup>e</sup> jour que dans moins de 10 % des cas. La majorité des avortements (70 %) s'effectue 10 à 13 jours après l'accouplement. Lorsque les fœtus survivent au-delà du 16<sup>e</sup> jour, le mauvais état général des animaux oblige à interrompre la gestation pour récupérer les fœtus avant la mort des mères.

L'examen de l'ovaire révèle une involution prématurée des corps jaunes. Aussi paraît-il vraisemblable d'attribuer les avortements précoces à un déséquilibre endocrine et notamment à une déficience progestéronique.

Nous avons d'abord essayé de corriger cette déficience par la progestérone ou par une association de progestérone et d'œstradiol. Mais ces tentatives dont le compte rendu expérimental est exposé ailleurs ont échoué.

L'injection d'hormone lactogène à partir du 4<sup>e</sup> jour de la gestation a permis de maintenir la gestation jusqu'au 20<sup>e</sup> jour dans 66 % des cas. Cependant cette hormone s'est avérée inefficace lorsqu'elle fut administrée à partir du 7<sup>e</sup> jour de la gestation.

L'examen de l'ovaire apporte l'explication de la différence des résultats obtenus selon la date d'institution de l'hormonothérapie compensatrice. Dans le premier groupe les corps jaunes de 6 rattes présentent un aspect actif alors que dans le deuxième groupe l'involution des corps jaunes est chez tous les animaux aussi marquée que chez des rattes uniquement traitées par la réserpine.

La prolactine semble donc s'opposer à l'action abortive de la réserpine en stimulant les corps jaunes et en maintenant leur activité fonctionnelle. Son action n'est efficace que si elle est administrée précocement.

Nos observations sur la Ratte gestante nous conduisent à attribuer l'action abortive de la réserpine à une modification de l'activité gonado-



trope de l'hypophyse. Les résultats obtenus chez la Ratte non gestante sont également en faveur de cette hypothèse.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) L. MERCIER-PAROT et H. TUCHMANN-DUPLESSIS, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1935.

(<sup>2</sup>) H. TUCHMANN-DUPLESSIS, *Presse Méd.*, 94, 1956, p. 2189.

(<sup>3</sup>) H. TUCHMANN-DUPLESSIS et L. MERCIER-PAROT, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 410.

(<sup>4</sup>) R. KEHL, A. AUDIBERT, C. GAGE et J. AMARGER, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 2196.

(<sup>5</sup>) H. TUCHMANN-DUPLESSIS, R. GERSHON et L. MERCIER-PAROT, *J. Physiol.* (sous presse).

(Laboratoire d'embryologie, l'aculté de Médecine, Paris.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effet de l'hormone mélanophorique (intermédiine) sur la fixation de <sup>131</sup>I dans la thyroïde et la peau des Grenouilles (Rana esc. et Rana temp. L.).* Note (\*) de M. **GEORGES ČEHOVIĆ**, transmise par M. Robert Courrier.

Après injection à des Grenouilles d'hormone mélanophorique ou de lobe intermédiaire, on observe une diminution de la fixation de <sup>131</sup>I dans la thyroïde, semblable à celle observée chez des Grenouilles tenues à l'obscurité. La fixation dans la peau de l'abdomen est par contre très augmentée. *In vitro*, l'intermédiine augmente nettement la fixation de <sup>131</sup>I dans la peau; les extraits de posthypophyse la diminuent.

En étudiant chez des Grenouilles l'effet de l'obscurité continue (pendant 5 ou 7 jours) sur la fonction thyroïdienne (<sup>1</sup>), nous avons observé une nette diminution de la fixation de l'<sup>131</sup>I dans leurs thyroïdes (35 à 58 % par rapport aux témoins). Nous avons aussi signalé (<sup>2</sup>) une fixation élective (vraisemblablement sous forme de thyroxine endogène marquée) de l'<sup>131</sup>I dans le lobe intermédiaire de la Grenouille.

Ces observations nous ont conduit à étudier le rôle du lobe intermédiaire et de l'hormone mélanophorique (MSH) sur la fonction thyroïdienne de la Grenouille.

Nous n'avons pas pu trouver dans la bibliographie de travaux sur l'effet de l'intermédiine sur la fonction thyroïdienne. Par contre il existe un certain nombre de publications sur les effets des extraits thyroïdiens et de la thyroïdectomie sur le contenu de l'hypophyse en MSH. Les résultats de ces travaux sont souvent contradictoires, toutefois ils ont fourni certaines données qui ont permis de supposer l'existence de ces rapports. Lerner (<sup>3</sup>) estime que d'autres études sont nécessaires pour déterminer les relations exactes entre la thyroïde et la pigmentation.

Zawadowsky (<sup>4</sup>), en 1928, signale que les extraits thyroïdiens provoquent la dépigmentation du plumage chez les Oiseaux. Ces observations, confirmées ensuite par d'autres auteurs, ont conduit A. Giroud, Ph. Kfoury et M. Martinet (<sup>5</sup>) à étudier ces relations chez le Rat. Ils ont trouvé, après

la thyroïdectomie, une augmentation de MSH dans l'hypophyse et une diminution de cette hormone après injection de thyroxine. E. H. Frieden <sup>(6)</sup> par contre a observé, chez le Rat, une diminution de MSH dans l'hypophyse après la thyroïdectomie et le thiouracil. A la suite d'injection de poudre de thyroïde desséchée, il a vu une augmentation passagère de MSH. D'autre part, R. Ortman <sup>(7)</sup> n'a pas trouvé chez *Rana pipiens* de modification du contenu en MSH dans le lobe intermédiaire et la posthypophyse après thyroïdectomie. Le même auteur décrit des modifications histologiques dans le lobe intermédiaire des grenouilles tenues à l'obscurité, mais pas de modification dans le contenu de ces hypophyses en MSH, ce qui le fait douter de l'efficacité de la méthode de dosage utilisée. Signalons encore les observations de W. G. Lynn et de Marie <sup>(8)</sup> : blanchiment des têtards dans des solutions de thiouracil.

Dans nos premières expériences (mai-juillet 1956), sur *Rana esc.* et *Rana temp.*, ayant observé une nette diminution de la fixation de <sup>131</sup>I à l'obscurité, nous avons supposé une action de MSH dont la sécrétion est alors accrue. Dans des expériences suivantes, selon la technique exposée <sup>(1)</sup>, nous avons étudié cette fixation à la lumière (témoins), par injection d'interméline et à l'obscurité. Nous avons injecté chaque jour dans le sac lymphatique dorsal une préparation pharmaceutique de MSH : l'interméline (100 unités-grenouille par jour pendant 5 à 7 jours). L'action mélanophorique de cette préparation apparaissait en 30 à 45 mn et était encore visible après 18 à 24 h. Les chiffres obtenus sont exprimés en coups-minutes et par glande totale et sont comparés aux chiffres obtenus chez les témoins. Le tableau suivant donne les moyennes de trois expériences :

Date de l'expérience.	Dose ( $\mu$ c).	Fixation dans la thyroïde en coups-minute.			% par rapport aux témoins.	
		Témoins.	A l'obscurité.	Interméline.	A l'obscurité.	Inter- méline.
27 juin 1956 . . . . .	30	546 $\pm$ 58,8	307 $\pm$ 36,5	265 $\pm$ 9,9	56,2	48,5
18 juillet 1956 . . . .	30	478 $\pm$ 26,2	170 $\pm$ 28,5	225 $\pm$ 19,5	35,6	47,2
5 novembre 1956 . . .	20	1043 $\pm$ 74,5	609 $\pm$ 129	451 $\pm$ 49,8	58,4	43,2

Comme nous l'avons déjà exposé dans la Note précédente <sup>(1)</sup>, les rapports hématies/plasma étaient aussi modifiés dans le même sens (élévation du rapport à l'obscurité et avec l'interméline).

L'analyse des résultats relatés dans le tableau confirme que l'obscurité (pendant 5-7 jours) diminue nettement la fixation de <sup>131</sup>I dans la thyroïde. Le même résultat obtenu par injection d'interméline donne des arguments sur l'importance du rôle de celle-ci (MSH) dans ces relations.

Les implantations de lobes intermédiaires de Grenouille ont aussi provoqué une diminution de la fixation de l'iode dans la thyroïde quoique

cette diminution soit moins nette, ce qui est dû vraisemblablement aux quantités plus petites de MSH présentes.

Nous avons déjà signalé <sup>(1)</sup> la très grande concentration du  $^{131}\text{I}$  dans la peau de l'abdomen; cette concentration était de 2 à 4 fois plus élevée dans le groupe à l'obscurité et encore plus après action de l'intermédiine. De trop grandes variations dans un même groupe nous ont conduit à étudier cette question *in vitro*. Cette action sur le mécanisme de la concentration de l'iode dans la peau était aussi établie *in vitro* parallèlement à l'action mélanophorique.

Les morceaux de peau étaient incubés pendant 3-4 h à la température de 23° C avec des broyats des différents lobes hypophysaires dans du liquide de Ringer (avec 1,3 mg IK/l) en ajoutant 10  $\mu\text{C}$  de  $^{131}\text{I}$  par 5 ml.

Nous résumons ici une partie de ces expériences dont les détails seront exposés séparément. Le lobe intermédiaire (2 dans 5 ml) a augmenté la concentration de  $^{131}\text{I}$  dans la peau *in vitro*. Le rapport peau/Ringer a été de 30 à 50 % plus élevé par rapport aux témoins (sans broyats). Le lobe postérieur a diminué cette concentration et le lobe antérieur n'a pas donné de modification significative. L'intermédiine (25 à 100 U. G./5 ml) a augmenté la concentration et l'extrait posthypophysaire (Posthypophyse 0,05 à 0,2 U. I./5 ml) l'a diminuée. Nous citons ici comme exemple les résultats d'une expérience : rapports peau-Ringer-témoins :  $1,58 \pm 0,07$ ; Intermédiine :  $2,23 \pm 0,12$ ; Post-hypophyse :  $0,49 \pm 0,11$ . La concentration très élevée dans la peau *in vitro* a aussi été étudiée chez *Rana pipiens* par J. Gennaro et M. Clementis <sup>(10)</sup> qui ont relaté une augmentation avec TSH et une diminution avec la thiourée ou le SCNK. Ils concluent que le mécanisme de la concentration de l'iode dans la peau des grenouilles ressemble étroitement à celui dans la thyroïde des Vertébrés. Nos résultats avec l'intermédiine sur ce mécanisme *in vitro* nous paraissent apporter des arguments en faveur de l'importance du rôle de MSH dans le métabolisme de l'iode.

D'autre part, ils soulèvent le problème étudié par G. A. Fostvedt <sup>(11)</sup> dont les conclusions n'ont pas été confirmées par d'autres auteurs [Frieden <sup>(6)</sup>] sur le rôle de MSH dans le système tyrosine-tyrosinase.

La constatation de cette différence d'action sur l'iode des substances mélanophoriques issues des différents lobes nous a fait supposer qu'il s'agit de facteurs distincts. De récentes publications sur la découverte de la structure chimique de deux facteurs MSH ( $\alpha$  et  $\beta$ ) confirment cette supposition <sup>(12)</sup>, <sup>(13)</sup>, <sup>(14)</sup>.

En chauffant les broyats des différents lobes hypophysaires (134° C et 3 atm) nous avons observé une dissociation de l'action mélanophorique (peu modifiée) et de l'action sur la concentration de l'iode dans la peau *in vitro*. Ceci nous amène à supposer que ces effets différents sur l'iode

des substances mélanophoriques issues des divers lobes seraient dus aux différences structurales de ces MSH particulières et que leur pouvoir mélanophorique serait lié à leurs groupements d'acides aminés communs. Ces substances dont on ne connaissait jusqu'ici que l'action mélanophorique pourraient avoir un rôle important dans les relations hypothalamo-hypophyso-thyroïdiennes.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2647.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1450.

(<sup>3</sup>) A. B. LERNER, K. SHIZUME et I. BUNDING, *J. Clin. Endocr. Metab.*, 14, 1954, p. 1463.

(<sup>4</sup>) B. M. ZAWADOWSKY et A. A. TITAEV, *Medico-biol. J. (Moscou)*, 3-4, 1928, p. 34.

(<sup>5</sup>) *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 74.

(<sup>6</sup>) *Endocrinology*, 49, 1951, p. 557.

(<sup>7</sup>) *Acta endocrinol.*, 23, 1956, p. 437.

(<sup>8</sup>) R. ORTMAN, *Anat. Record*, 119, 1954, p. 1.

(<sup>9</sup>) *Science*, 104, 1946, p. 31.

(<sup>10</sup>) *Federat. Proceedings*, 15, n° 1, 1956, p. 72.

(<sup>11</sup>) *Endocrinology*, 27, n° 1, 1940, p. 100.

(<sup>12</sup>) F. G. SULMAN et EVIATAR, *Acta endocrinol.*, 23, 1956, p. 120.

(<sup>13</sup>) J. I. HARRIS et A. B. LERNER, *Nature*, 179, n° 4374, 1957, p. 1346.

(<sup>14</sup>) I. I. GESCHWINDT, C. H. LI et L. BARNAFI, *Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 680.

BIOLOGIE. — *Neurosecrétion et sexualité chez le Termite à cou jaune*  
(*Calotermes flavicollis* F.). Note (\*) de M. CHARLES NOIROT, trans-  
mise par M. Pierre-P. Grassé.

Dans la termitière, la maturation et le fonctionnement des gonades sont étroitement contrôlés par le groupe social. Chez le Termite à cou jaune, les imagos ailés ne peuvent pas se reproduire dans la colonie où ils se sont développés, l'isolement leur est nécessaire. D'autre part, les sexués fonctionnels exercent sur tous les individus de la société une action inhibitrice sur le développement du germen; si cette inhibition est levée (par suppression du couple reproducteur), des larves ou des nymphes subissent une mue particulière qui les transforme en reproducteurs néoténiques qui, à leur tour, inhibent leurs congénères; il y a donc dissociation entre développements somatique et germinal (<sup>1</sup>). Voici les premiers résultats obtenus dans l'étude des phénomènes de neurosecrétion qui accompagnent la maturité sexuelle, tant chez les imagos que chez les néoténiques (<sup>2</sup>).

Chez les *larves* âgées (cinquième stade par exemple), la répartition des cellules neurosecrétrices est la suivante. Dans le cerveau, on peut observer, d'avant en arrière : 1° autour des glomeruli du nerf antennaire, une cellule

au bord interne, tout à fait antérieure, et une autre, ventrale, sous le départ du nerf antennaire (cette dernière n'a pas été observée dans tous les cas). Ces cellules appartiennent probablement au deutocérébron; 2° dans la *pars intercerebralis*, de grandes cellules neurosécrétrices, généralement au nombre de 4 à 6, et, plus en arrière, une ou deux petites cellules contenant très peu de produit de sécrétion; 3° tout à fait en arrière, à la face externe du calice des corps pédonculés, une cellule de taille moyenne, de position très constante.

Dans le ganglion sous-œsophagien, il est facile d'observer deux grandes cellules neurosécrétrices, situées côte à côte, ventralement et vers le tiers antérieur.

Rien n'a été vu dans les ganglions thoraciques, mais le sixième (et dernier) ganglion abdominal montre une cellule neurosécrétrice assez grande et très nette, dorsale et tout à fait postérieure.

Au cours de la mue, le produit neurosécrété disparaît plus ou moins complètement des cellules, sauf en ce qui concerne les cellules antérieures (deutocérébrales ?) et la cellule du sixième ganglion abdominal, où les variations nous ont paru faibles ou nulles.

Chez les *nymphes*, les cellules neurosécrétrices précédemment signalées sont toujours visibles, mais on voit apparaître, en outre, un autre groupe de cellules neurosécrétrices à la base de chaque ganglion optique : on observe, de chaque côté, une à trois cellules de petite taille, assez pauvres en sécrétion figurée mais bien reconnaissables. Ces cellules, le plus souvent non contiguës, sont situées à la face antéro-dorsale, non loin du ganglion optique. Dans la *pars intercerebralis* les petites cellules neurosécrétrices postérieures peuvent être plus nombreuses (3 ou 4), mais contiennent toujours peu de grains de sécrétion.

Après la mue imaginale, ces dernières cellules deviennent un peu plus colorables, et l'on en distingue généralement une dizaine. En outre, des traces de neurosécrétion commencent à apparaître dans le thorax : chez les ailés essaimants, on distingue parfois (mais non toujours), 2 à 4 cellules neurosécrétrices dans chaque ganglion thoracique, cellules de petite taille, en position ventrale, à des niveaux variables; mais ces cellules thoraciques sont peu colorables à ce stade.

Au moment de l'essaimage, les gonades de l'imago sont encore loin d'avoir atteint leur complet développement, surtout en ce qui concerne les ovaires (<sup>3</sup>). Chez l'imago fonctionnel (roi ou reine), la neurosécrétion prend un développement maximum. Nous avons examiné des *imagos*, *fonctionnels* depuis deux ans à deux ans et demi (provenant d'un essaimage de l'automne 1954 à Banyuls et élevés depuis au laboratoire), et d'autres trouvés dans des colonies naturelles et sûrement plus âgés. Les résultats sont très comparables. Nous n'avons pas vu de différences

notables entre mâles et femelles. Dans le cerveau, les cellules neurosécrétrices antérieures (deutocérébrales ?) sont parfois plus nombreuses (jusqu'à 5 de chaque côté), mais assez variables et jamais très colorables. Les grandes cellules de la *pars intercerebralis* ne présentent qu'une colorabilité diffuse et faible, les petites (au nombre d'une dizaine) sont plus nettes. La cellule proche du calice du corps pédonculé est toujours visible. C'est à la base du ganglion optique que de nouvelles cellules neurosécrétrices apparaissent : les 2 ou 3 cellules du bord antéro-dorsal sont toujours présentes, mais on voit en outre, au bord postéro-dorsal, un groupe de 5 à 10 cellules, de petite taille, assez pauvres en cytoplasme, mais contenant de nombreux grains très colorables.

Dans le ganglion sous-œsophagien, outre les deux cellules habituelles, on observe une ou deux autres cellules neurosécrétrices plus petites, plus antérieures. Dans les ganglions thoraciques, les cellules déjà visibles chez certains essaimants sont beaucoup plus nettes, quoique toujours petites et à cytoplasme peu abondant. La grande cellule du 6<sup>e</sup> ganglion abdominal est extrêmement riche en grains de sécrétions, et l'on colore en outre d'autres cellules plus petites, également postérieures; il y en a généralement 4, mais souvent moins.

Il est intéressant d'observer que, chez les reproducteurs *néoténiques*, les images de neurosécrétion sont semblables à celles qu'on obtient chez les reproducteurs imaginaires. En particulier, le groupe postérieur de petites cellules neurosécrétrices de la base des ganglions optiques est toujours bien visible. Ces cellules, caractéristiques des sexués fonctionnels, acquièrent très précocement la fonction neurosécrétrice, car on peut les reconnaître histologiquement dès avant la mue qui produit le néoténique (\*); à ce stade certes, l'activité sécrétrice de ces cellules est très faible; on n'y distingue qu'un petit nombre de grains colorables par les techniques habituelles, mais cette élaboration est indiscutable.

Il existe donc une corrélation nette entre neurosécrétion et fonctionnement des gonades, et ce indépendamment du développement somatique de l'Insecte. Les seules observations histologiques ne permettent pas de préciser le lien existant entre les deux phénomènes.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) P.-P. GRASSÉ et CH. NOIROT, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 869.

(<sup>2</sup>) Les coupes sont colorées à la fuschine-paraldéhyde de Gabe ou à l'hématoxyline chromique de Gomori, après fixation au liquide de Halmi.

(<sup>3</sup>) P.-P. GRASSÉ, *Bull. Biol. France et Belgique*, 74, 1942, p. 1-37.

(<sup>4</sup>) Les sexués néoténiques se différencient après une mue particulière (P.-P. GRASSÉ et CH. NOIROT, *loc. cit.*, 1946); avant l'exuviation, il est possible de reconnaître un futur néoténique par la pigmentation de l'œil déjà visible.

BIOLOGIE. — *Influence de l'ablation des pédoncules oculaires sur les pigments caroténoïdes de l'hypoderme du Crabe Carcinus mænas*. Note (\*) de M. **ROLAND LENEEL**, transmise par M. Louis Fage.

De nombreux auteurs ont montré que le complexe glande du sinus-organe X contenu dans le pédoncule oculaire des Crustacés Décapodes avait une grande influence sur tous les aspects du métabolisme de l'animal. Nous avons, pour notre part, signalé une action très nette de ces éléments sur le comportement des pigments caroténoïdes du Crabe *Carcinus mænas* <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>.

Rappelons que des Crabes ayant subi l'ablation des pédoncules oculaires rougissent plus ou moins fortement et plus ou moins rapidement après l'opération. Ce phénomène est dû en partie à des modifications immédiates de la configuration des chromatophores de l'hypoderme : contraction des mélanophores et étalement des chromatophores rouges et blancs, ce qui détermine un changement de coloration de l'animal, et, pour une autre part, à plus longue échéance, à une modification biochimique se traduisant par une concentration différente des pigments de cette assise. C'est cette dernière constatation qui fait l'objet du présent travail.

Dans une Note précédente <sup>(3)</sup>, nous avons indiqué la nature des deux principaux pigments trouvés dans l'hypoderme du Crabe. Ce sont : un pigment jaune dont la courbe d'absorption présente trois maximums vers 398, 423, 448 m $\mu$ , dans l'éther de pétrole avec un autre maximum bien plus faible vers 473 m $\mu$ ; un pigment rouge orange, vraisemblablement isomère de l'astaxanthine dont la courbe d'absorption montre un maximum unique variant entre 450 et 465 m $\mu$  dans l'éther de pétrole, selon les cas.

Ces deux pigments, qui sont toujours épiphasiques avant la saponification, ont des propriétés chromatographiques à peu près identiques, ce qui rend leur séparation pratiquement toujours incomplète. C'est pour cette raison que, dans le travail que nous mentionnons ici, nous étudions le mélange des pigments sans en séparer les constituants. L'étude des courbes d'absorption de ces solutions nous a cependant permis de déceler facilement les modifications possibles par comparaison de la position et de la hauteur de leurs maximums.

Sur les Crabes en expérience, nous avons prélevé d'un côté, au-dessus de la cavité branchiale, un large fragment de carapace et d'hypoderme. Cette opération n'empêche pas l'animal de survivre puisque aucun organe n'est lésé par cette intervention. On procède ensuite à l'ablation des deux pédoncules oculaires puis on laisse l'animal en élevage individuel. De la



sorte, il est possible d'étudier sur le même animal les transformations éventuelles survenues dans les pigments à la suite de l'opération.

Sur les fragments prélevés, on sépare carapace et hypoderme; les pigments de ces assises, après avoir été extraits à l'acétone, sont remis en éther de pétrole. On fait alors, au spectrophotomètre, les courbes d'absorption de ces solutions qui sont caractéristiques de la nature et de la proportion des pigments de la carapace et de l'hypoderme du Crabe considéré.

Trois semaines plus tard, les animaux ayant une teinte beaucoup plus rouge, on prélève une autre partie de téguments, symétrique de la précédente. La dissection montre que l'hypoderme présente une quantité nettement accrue de pigments rouges sous forme de taches très nombreuses et très dispersées à la surface externe de cette assise.

Les pigments sont extraits et étudiés suivant la même technique et l'on compare les courbes d'absorption obtenues sur la carapace et sur l'hypoderme avant et après l'opération pour chaque Crabe envisagé.

Les courbes de la carapace, pour un même animal, n'ont subi aucune modification; elles sont superposables, donc absolument identiques. Par contre, celles de l'hypoderme sont très différentes entre elles : on y observe aisément des variations très importantes dans les proportions des divers maximums; c'est ainsi que le maximum situé dans l'éther de pétrole vers 450 m $\mu$  est beaucoup plus développé après l'opération; l'aspect de la courbe en est totalement modifié et, dans certains cas, les autres maxima sont presque entièrement couverts par celui-ci. Or, on sait que ce maximum unique à 450 m $\mu$  est provoqué dans l'hypoderme par une forme particulière de l'astaxanthine; c'est donc l'apparition d'une quantité plus importante de ce pigment rouge dans cette partie des téguments qui est la cause des modifications intervenues dans la forme de la courbe. Ce fait est encore prouvé par l'observation de l'accroissement des chromatophores rouges déjà signalés plus haut et par la chromatographie du mélange sur CO<sub>2</sub>Ca, où la zone rouge orange sur la colonne correspondant au maximum de concentration de ce caroténoïde est bien plus prononcée dans ce cas.

De la sorte, nous avons montré une action des éléments neurosécréteurs situés dans le pédoncule oculaire du Crabe sur l'évolution des pigments caroténoïdes, particulièrement ici, dans les téguments. L'ablation de ces organes n'agit pas, au moins en cours d'intermue, sur les pigments déjà fixés sur la carapace, assise inerte de ce point de vue, tandis qu'elle provoque une augmentation considérable de la quantité d'astaxanthine dans l'hypoderme de l'animal.

Ceci démontre une fois encore l'importance de ces éléments dont l'ablation entraîne un accroissement général du métabolisme déjà décrit par



de nombreux auteurs et illustré ici par la production accélérée d'une forme extrême de l'évolution des pigments caroténoïdes chez les Crustacés.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1064.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1448.

(<sup>3</sup>) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 662.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'excrétion biliaire d'un sulfoconjugué de l'acide 3:5:3'-triiodothyroacétique (T<sub>3</sub>A) après administration de ce produit au Rat.* Note (\*) de MM. **JEAN ROCHE** et **RAYMOND MICHEL**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

L'intérêt récemment suscité par T<sub>3</sub>A nous a engagés à étudier son métabolisme hépatique. Nous avons établi (<sup>1</sup>) que la bile des animaux recevant le premier de ces corps renferme, en dehors du glycuconjugué de T<sub>3</sub>A et d'iodures, d'autres produits iodés, parmi lesquels nous avons identifié l'ester sulfurique de T<sub>3</sub>A.

Nos expériences ont comporté l'administration de T<sub>3</sub>A marqué en 3' par <sup>131</sup>I (<sup>2</sup>), injecté soit seul à la dose de 0,1 µg, soit avec 10 mg du même

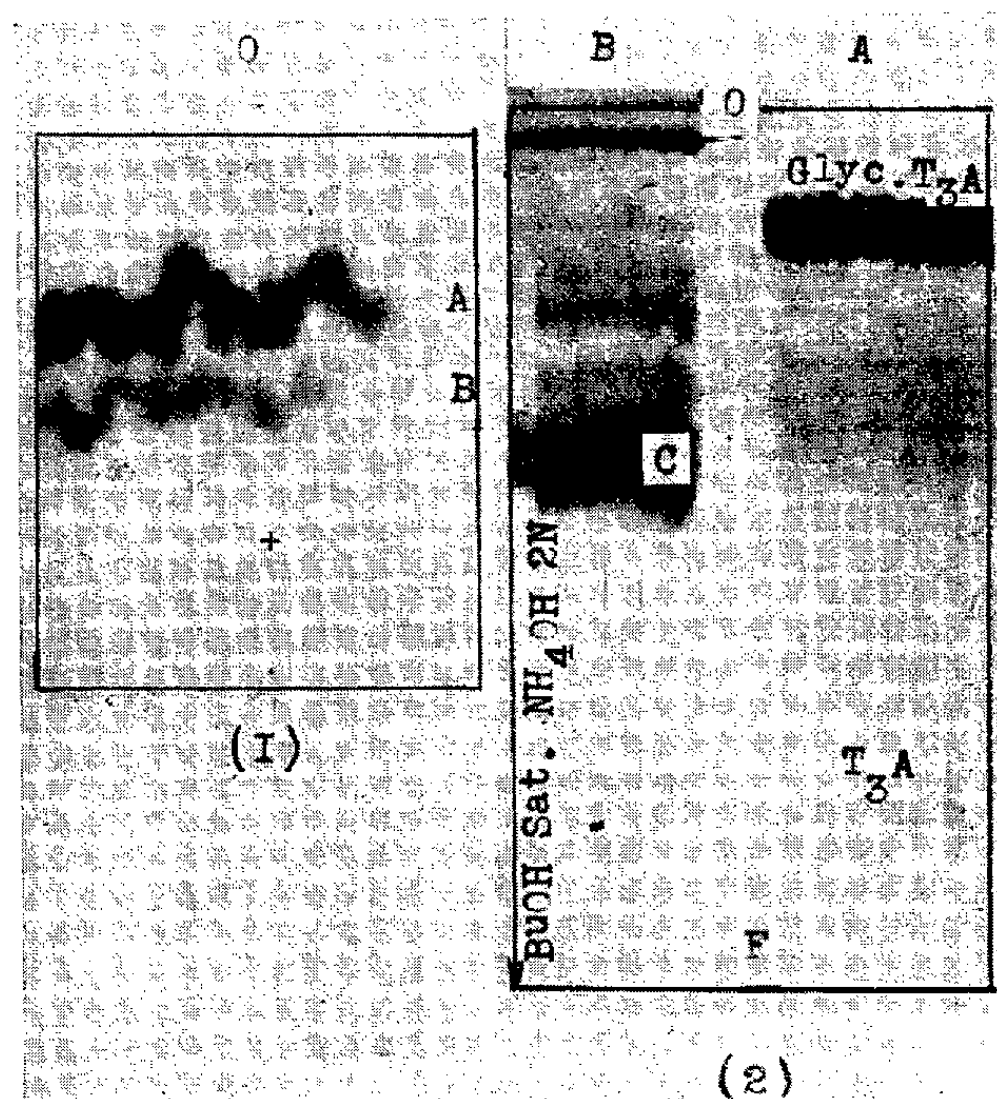


Fig. 1. — Partie gauche : autoradiogramme des constituants iodés et soufrés marqués de la bile de rat traités par l'acide 3 : 5 : 3'-triiodothyroacétique, séparés par électrophorèse sur papier (480 V, pH 9, 5 h). Partie droite : chromatographie en *n*-butanol acétique (papier Whatman n° 1) des constituants A et B séparés par électrophorèse (solvant : *n*-butanol-acide acétique-eau (78 : 5 : 17). (Glyc. T<sub>3</sub>A = glycuconjugué de T<sub>3</sub>A.)

corps non marqué. Comme il paraissait plausible que  $T_3A$  subisse une sulfo-conjugaison hépatique, nous lui avons injecté simultanément du sulfate de sodium marqué par  $^{35}S$  et mis à profit la répartition de  $^{131}I$  et de  $^{35}S$  dans les produits de fractionnement de la bile pour séparer et identifier ses constituants.

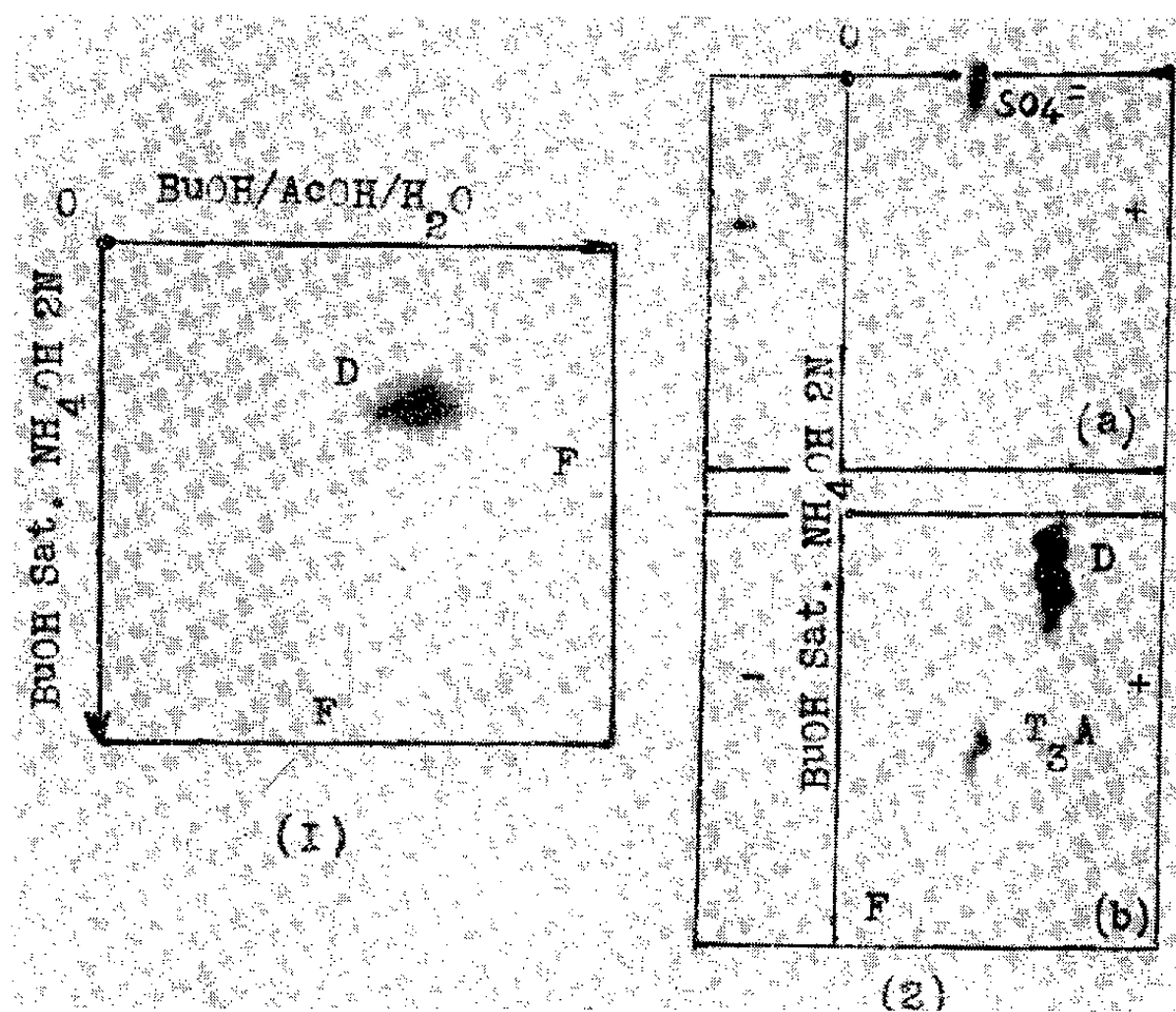


Fig. 2. — Partie gauche : autoradiogramme de chromatogramme bidimensionnel (*n*-butanol saturé de  $NH_4OH$  2N et *n*-butanol acétique) du constituant C de la partie droite de la figure 1 [ester sulfurique de  $T_3(D)$ ]. Partie droite : caractérisation chromatographique de  $^{35}SO_4=$  et de  $T_3$  dans les produits de l'hydrolyse chlorhydrique partielle de l'ester sulfurique de  $T_3(D)$  (1, solvant : *n*-butanol ammoniacal; 2, électrophorèse sous 200 V, pH 9, 2, 2 h; 2', électrophorèse sous 500 V, pH 9, 5 h).

Six rats  $\sigma$  (250 g), thyroïdectomisés ont reçu en injection intramusculaire 0,1  $\mu g$  de  $T_3A$  marqué (20  $\mu C$ ) et 100  $\mu C$   $^{35}SO_4Na_2$  auxquels on a adjoint, chez trois d'entre eux, 10 mg de  $T_3A$  non marqué. La bile a été recueillie dans les six heures suivantes (tube de polytène à demeure dans le canal cholédoque) et les radioactivités respectives de  $^{35}S$  et de  $^{131}I$  ont été mesurées au compteur cloche (avec ou sans écran d'aluminium).

Des électrophorèses ont été opérées sur 1 ml de bile [dépôt sur une longueur de 15 cm, papier Whatman 3 MM, tampon au  $CO_3(NH_4)_2$  0,05 M de pH 9,0; 480 V; 5 h]. Elles ont permis d'individualiser, en dehors des iodures et des sulfates, qui migrent alors à plus de 15 cm, deux bandes de constituants radioactifs, les uns presque exclusivement iodés (A), les autres renfermant  $^{131}I$  et  $^{35}S$  (B) (fig. 1, I). Les bandes A et B ainsi séparées (électrophorèses préparatives) ont été éluées par du *n*-butanol saturé d'eau. La chromatographie de la bande A dans divers solvants permet de constater que le glycoconjugué de  $T_3A$  <sup>(1)</sup> en est le principal constituant. Celle de la bande B conduit à la

séparation de six fractions radioactives, dont les plus abondantes renferment  $^{131}\text{I}$  et  $^{35}\text{S}$  (*fig. 1, II*).

La bande dont le  $R_f$  est le plus élevé (C) est éluée par du *n*-butanol saturé d'eau et une partie de l'éluat est rechromatographiée dans le *n*-butanol acétique aqueux. Le dosage de  $^{131}\text{I}$  et de  $^{35}\text{S}$  sur les taches séparées par cette opération révèle, entre autres, la présence d'un produit ne renfermant que  $^{35}\text{S}$  ( $R_f=0,10$ ) et celle d'un constituant radioactif iodé et soufré ( $R_f=0,60$ ). Une bande renfermant ce dernier est découpée sur des chromatogrammes (40 cm de long) et l'on en sépare les régions dans lesquelles le rapport  $^{131}\text{I}/^{35}\text{S}$  est constant. Le chromatogramme bidimensionnel de l'éluat (D) (*n*-butanol acétique et *n*-butanol ammoniacal) ne présente qu'une seule tache (*fig. 2, I*) sur toute la surface de laquelle le rapport  $^{131}\text{I}/^{35}\text{S}$  est constant.

Nous avons cherché à caractériser le produit ainsi isolé en réalisant son hydrolyse acide partielle, dans  $\text{ClH } 0,1 \text{ N}$  à ébullition pendant 15 mn. Le résidu de cette opération a été analysé par chromatographie, électrophorèse sur papier et mesure des radioactivités de  $^{131}\text{I}$  et de  $^{35}\text{S}$  et les autoradiogrammes obtenus sont reproduits dans la figure 2 (*II, a et b*). La tache de la partie *a* caractérise les ions  $^{35}\text{SO}_4^-$ . Celles de la partie *b* correspondent, l'une au produit initial non hydrolysé et l'autre à  $\text{T}_3\text{A}$ . Le produit étudié s'hydrolysant en  $\text{T}_3\text{A}$  et en acide sulfurique, il y a tout lieu de le considérer comme l'ester sulfurique de  $\text{T}_3\text{A}$  (sulfoconjugué).

*Conclusion.* — Une partie de l'acide 3:5:3'-triiodothyroacétique injecté au Rat thyroïdectomisé est excrétée par la bile à l'état d'ester sulfurique (sulfoconjugué). La destinée métabolique de ce corps et la sulfoconjugaison des hormones thyroïdiennes, précurseurs des acides iodothyroacétiques, font actuellement l'objet de nos recherches.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(1) J. ROCHE, R. MICHEL, N. ETLING et P. JOUAN, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1320.

(2) J. ROCHE, R. MICHEL, P. JOUAN et W. WOLF, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 37, 1955, p. 819.

(*Biochimie générale et comparée, Collège de France.*)

**CHIMIE BIOLOGIQUE.** — *Synthèse de polynucléotides par un système enzymatique isolé à partir de la levure.* Note de M<sup>me</sup> **MARIANNE GRUNBERG-MANAGO** et **M. JERRY WISNIEWSKI**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Isolement à partir d'extraits de levure d'un nouveau système enzymatique capable de synthétiser les polynucléotides et différent de la « polynucléotide phosphorylase ».

Nous avons isolé à partir d'extraits de levure un système enzymatique capable de synthétiser des polynucléotides à partir des nucléosides diphosphates. Le mécanisme de synthèse et la constitution du polynucléotide

formé se sont montrés différents de ceux trouvés avec la polynucléotide phosphorylase <sup>(1)</sup>. Or, jusqu'à maintenant, ce dernier enzyme <sup>(1)</sup> extrait de diverses bactéries était le seul moyen connu de synthétiser des polymères de ribonucléotides.

Les extraits solubles d'une levure « petite colonie » 59 RA <sup>(2)</sup> catalysent un échange rapide entre le <sup>32</sup>P minéral et le phosphate terminal de l'adénosine diphosphate, le premier phosphate n'étant jamais marqué. Se basant sur ce test, cet enzyme a été purifié par un fractionnement au  $\text{SO}_4[(\text{NH})_4]_2$  adsorption et élution sur le gel  $(\text{PO})_2\text{Ca}_3$  et son activité a été ainsi augmentée d'environ 20 fois.

La préparation purifiée a une activité spécifique d'environ 10; une unité d'enzyme étant définie comme la quantité d'enzyme qui catalyse l'incorporation de 1  $\mu\text{M}$  de phosphate dans les conditions expérimentales en 15 mn. L'activité spécifique de l'enzyme est exprimée en unité par milligramme de protéine.

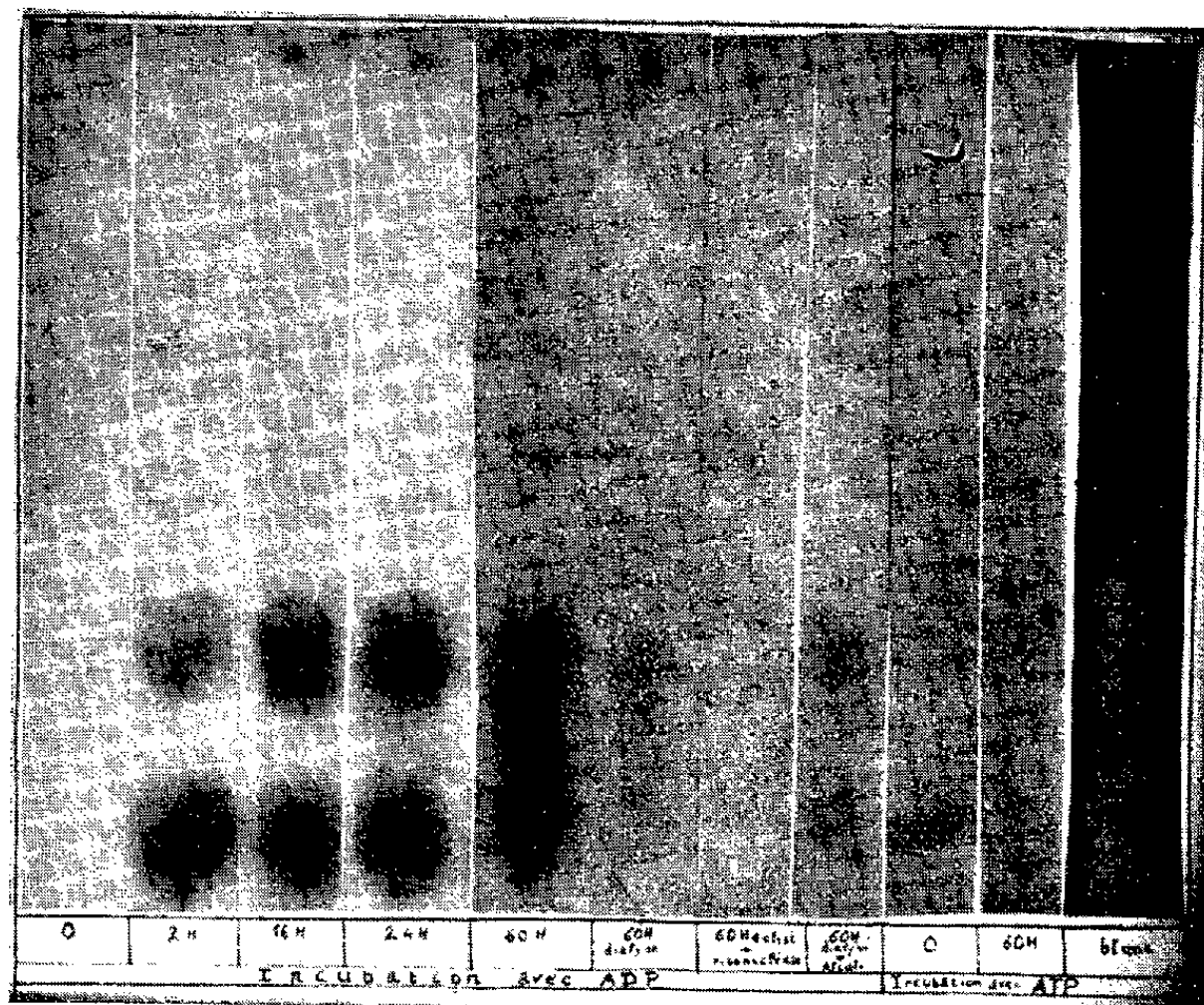
L'enzyme, purifié de la plupart des phosphatases et d'une grande partie de la myokinase, est inactif sur les 5' nucléosides monophosphates ou triphosphates comme l'(AMP), l'(ATP), (CTP), (UTP), (GTP) <sup>(3)</sup>. Il incorpore l'orthophosphate <sup>32</sup>P dans le groupement terminal de tous les nucléosides diphosphates essayés (GDP, UDP, CDP, IDP et ADP) <sup>(3)</sup>. Contrairement à ce que l'on observe avec l'enzyme d'azotobacter <sup>(1)</sup> il n'y a pas de différence notable entre les vitesses d'incorporation du phosphate dans le groupement terminal de la guanosine diphosphate et des autres nucléotides.

L'incorporation du phosphate a un optimum à pH 7,3 et n'exige apparemment aucun cofacteur. Cette réaction, à l'inverse de celle catalysée par l'enzyme bactérien, est même inhibée de 30 à 50 % par le magnésium et les métaux, aussi le test est fait en présence d'EDTA <sup>(3)</sup>. Il est intéressant de noter que dans ces conditions (absence de métaux), l'enzyme, même ajouté en grande quantité, ne libère pas de phosphate d'aucun des nucléotides essayés mono, di ou triphosphates bien qu'il incorpore très rapidement celui-ci dans l'ADP.

Ceci rend improbable la possibilité que l'incorporation de phosphate soit due à la réversibilité de la réaction catalysée par la polynucléotide phosphorylase.

Lorsqu'on ajoute le magnésium en assez grande quantité ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) il se produit une libération de phosphate à partir de l'ADP (20 % environ de la quantité de  $\text{P}_m$  incorporé). L'enzyme est également actif sur les autres diphosphates, mais la libération de phosphate reste toujours faible. Cette réaction a un optimum entre pH 7,3 et 8. Il n'y a aucune libération de phosphate à partir de l'ATP ou du 3'AMP<sub>3</sub>, il s'en produit une très

légère à partir du 5'AMP<sub>3</sub>, toujours deux à trois fois plus faible qu'à partir de l'ADP.



Autoradiogramme du mélange d'incubation.

Dans 5 ml volume final : Tampon tris pH 7,45, 250  $\mu$ M. MgCl<sub>2</sub>, 100  $\mu$ M. ADP ou ATP, 39,2  $\mu$ M. P<sub>my</sub>, 5,8  $\mu$ M, avec 3 200.10<sup>3</sup> cpm. Enzyme de levure, 0,208 mg de protéine AS = 10,2. Incubation à 30° en agitant. Temps exprimé en heures.

La réaction est arrêtée par chauffage 1 mn à 100°. Des prises de 0,1 ml sont prélevées pour la chromatographie descendante suivant la technique de Krebs et Hems avec élimination préalable de phosphore minéral. Après 60 h d'incubation une partie du liquide est dialysée 48 h contre l'eau distillée, 0,1 ml du dialysat est prélevé pour la chromatographie. 0,1 ml est hydrolysé avec KOH (0,4 N conc. fin.) 48 h 37°. 0,1 ml est hydrolysé avec 1,07 unité de ribonucléase des feuilles [préparation purifiée de Holden et Pirie (1)] en présence de tampon citrate pH 5,5, 5  $\mu$ M.

L'autoradiogramme montre l'apparition en fonction du temps d'un composé radioactif restant au point de départ. Les autres composés radioactifs sont l'ADP et l'ATP, l'incubation étant prolongée les traces de myokinase sont suffisantes pour marquer l'ATP. L'ADP et l'ATP sont éliminés par dialyse tandis que le composé du point de départ reste. Il disparaît après hydrolyse par l'alcali ou la ribonucléase, il y a trop peu de substance pour voir apparaître dans cet autoradiogramme, les produits d'hydrolyse du polynucléotide. Si le mélange d'incubation contient l'ATP au lieu d'ADP, il ne se forme pas de composé radioactif. Le blanc correspond à une photographie dans l'ultraviolet de la partie du chromatogramme contenant les nucléotides de référence ADP et ATP.

Nous ne pouvons à l'heure actuelle décider si les deux activités : incorporation de P<sub>m</sub> dans l'ADP et libération de P<sub>m</sub> sont dues au même enzyme. Mais il semble peu probable que la libération de phosphate soit due à une phosphatase ordinaire, car on ne connaît pas à l'heure actuelle de phosphatase inactive sur l'adénosine triphosphate et hydrolysant l'adénosine diphosphate spécifiquement.

Après incubation prolongée de l'enzyme purifié en présence d'ADP et



de  $^{32}\text{P}$  on s'aperçoit qu'il y a formation d'un composé absorbant dans l'ultraviolet qui reste sur le point de départ du chromatogramme dans le solvant de R. Krebs et H. A. Hems (<sup>3</sup>). Il est non dialysable contre l'eau distillée ou les sels dilués, aussi il paraît être un polynucléotide. Ce polynucléotide est radioactif (*fig. 1*) à la différence du polymère synthétisé par l'enzyme d'azotobacter dans les mêmes conditions (<sup>1</sup>). Il est hydrolysé par l'alcali et la ribonucléase des feuilles (<sup>4</sup>). La structure des produits d'hydrolyse est à l'étude.

Aucun polymère ne se forme en absence de magnésium ou si l'ADP est remplacé par le dérivé mono ou triphosphorylé (*fig. 1*).

La formation du polymère exigeant le magnésium, et l'échange étant au contraire inhibé par celui-ci, la réaction doit procéder par deux étapes au moins.

Comme l'enzyme de levure n'incorpore lui aussi que le phosphate dans le groupement terminal de l'ADP, il est évident que la partie 5' AMP de l'ADP n'est pas marqué en présence de  $^{32}\text{P}$ . Le polynucléotide synthétisé par l'enzyme de levure étant radioactif, ne peut être composé seulement d'unités d'acide adénylique, comme c'est le cas pour le polymère synthétisé par l'enzyme bactérien, mais doit contenir des extra-phosphates.

(<sup>1</sup>) M. GRUNBERG-MANAGO, P. J. ORTIZ et S. OCHOA, *Bioch. Biophys. Acta*, 20, 1956, p. 26.

(<sup>2</sup>) P. P. SLONIMSKI, *Ann. Inst. Pasteur*, 76, 1949, p. 510.

(<sup>3</sup>) *Bioch. Biophys. Acta*, 12, 1953, p. 172.

(<sup>4</sup>) M. HOLDEN et N. W. PIRIE, *Bioch. J.*, 60, 1955, p. 39.

(<sup>5</sup>) *Abréviation* : 5'-diphosphates (pyrophosphates) d'adénosine, inosine, guanosine, uridine et cytidine. ADP, IDP, GDP, UDP et CDP. 5' monophosphates des mêmes nucléosides AMP, IMP, GMP, UMP et CMP, les 3' monophosphates correspondants 3' AMP, etc., les 5' triphosphates des mêmes nucléosides ATP, ITP, GTP, UTP et CTP. Tris tri(hydroxyméthyl)aminométhane. EDTA acide éthylènediamine tétraacétique.  $\text{P}_m$  orthophosphate.

(Institut de Biologie physico-chimique, Service de Chimie biologique.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Hyperaldolasémie chez la souris myopathique*. Note (\*) de M<sup>me</sup> FANNY SCHAPIRA, MM. GEORGES SCHAPIRA et JEAN-CLAUDE DREYFUS, présentée par M. Léon Binet.

Les auteurs mettent en évidence l'augmentation de l'aldolase circulante chez la souris myopathe. Cette hyperaldolasémie, spécifique des atrophies myogènes, contribue à rapprocher la myopathie humaine de la myopathie spontanée de la Souris.

Nous avons montré dans des publications antérieures (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>) que l'aldolase plasmatique ou sérique est élevée de façon presque constante chez les malades atteints de myopathie, alors qu'elle est normale ou subnormale

dans les atrophies neurogènes. Récemment, Ann Michelson et ses collaborateurs <sup>(2)</sup> ont réussi à isoler une souche de souris présentant une paralysie transmissible comme un caractère récessif, non lié au sexe; les lésions anatomo-pathologiques et cliniques rapprochent cette affection de la myopathie humaine. Le syndrome biochimique musculaire étudié par I. M. Weinstock <sup>(3)</sup>, S. Epstein et A. I. Milhorat <sup>(4)</sup> est, lui aussi, semblable au syndrome que nous avons décrit chez les myopathes <sup>(5)</sup>; mais il n'est pas spécifique, l'abaissement des enzymes de la glycogénolyse dans le muscle s'observant aussi au cours des atrophies neurogènes. Nous avons donc cherché si les souris atteintes de cette dystrophie musculaire présentaient aussi une hyperaldolasémie, symptôme plus spécifique des atrophies d'origine myogène.

*Technique.* — La souche de souris myopathiques est la souche 129, isolée et fournie par le « Roscoe B. Jackson Memorial Laboratory ». Chaque souris myopathique est accompagnée d'un témoin de même portée non atteint. L'aldolase est dosée lorsque les souris sont âgées d'environ 10 semaines; le prélèvement est pratiqué par section caudale, et l'activité enzymatique est évaluée sur 0,01 ml de sérum, selon la technique de J. A. Sibley et A. L. Lehninger <sup>(6)</sup>, adaptée en ultramicrométhode.

*Résultats.* — Le tableau I rassemble les résultats : l'aldolase sérique, de  $4,47 \text{ U (x)} \pm 0,52$  chez les témoins, s'élève à  $9,05 \text{ U} \pm 0,95$  chez les souris myopathiques. La différence est significative selon le test « *t* » de Student Fisher ( $P < 0,01$ ).

TABLEAU I.

*Aldolase sérique des souris (\*)*.

Témoins.	Myopathiques.
3,0	6,9
3,2	7,8
3,7	9,3
4,7	9,2
6,1	7,6
5,5	13,5
$M = 4,37 \pm 0,52$	$M = 9,05 \pm 0,95$

(\*) En unités Meyerhof par litre de sérum.

Le chiffre le plus faible des souris dystrophiques est supérieur au chiffre le plus fort des souris normales.

*Conclusion.* — La souris atteinte de myopathie héréditaire présente comme l'homme myopathique une augmentation de l'activité aldolasique du plasma. Il s'agit là d'un symptôme d'atteinte musculaire primitive qui manque dans les atrophies neurogènes.

L'observation que nous présentons, jointe aux constatations cliniques, anatomiques et biochimiques antérieures, constitue un élément important pour rapprocher la maladie humaine de la myopathie de la Souris.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) G. SCHAPIRA, J. C. DREYFUS et F. SCHAPIRA, *Sem. Hôp. Paris*, **29**, 1953, p. 1917.

(<sup>2</sup>) G. SCHAPIRA, J. C. DREYFUS, F. SCHAPIRA et J. KRUH, *Amer. J. Phys. Med.*, **34**, 1955, p. 313.

(<sup>3</sup>) A. MICHELSON, E. RUSSEL et P. J. HARMAN, *Proc. Nation. Acad. Sc.*, **41**, 1955, p. 1079.

(<sup>4</sup>) *Feder. Proc.*, **16**, 1957, p. 134.

(<sup>5</sup>) J. C. DREYFUS, G. SCHAPIRA et F. SCHAPIRA, *J. Clin. Invest.*, **33**, 1954, p. 794.

(<sup>6</sup>) *J. Biol. Chem.*, **177**, 1949, p. 859.

(Laboratoire de Recherches de Biochimie médicale,  
Hôpital des Enfants-Malades, Paris.)

PHARMACOLOGIE. — *Un corps de synthèse de propriétés physiologiques analogues à celle du succinate sodique de la 21-hydroxypregnane-dione*. Note (\*) de M. JACQUES BAISSÉ, présentée par M. Roger Heim.

Le sel sodique de l'ester succinique de la 21-hydroxypregnane-dione, ou Viadril, présente des propriétés anesthésiques intéressantes (<sup>1</sup>). Il ne provoque le sommeil qu'à des doses relativement élevées, soit 500 à 1500 mg chez l'Homme. Il faut atteindre 4,5 à 5 g pour obtenir un état hypnotique permettant une intervention (<sup>2</sup>).

Cependant, à des doses beaucoup plus faibles, cette substance montre une action potentialisatrice pour quelques anesthésiques habituels (<sup>3</sup>).

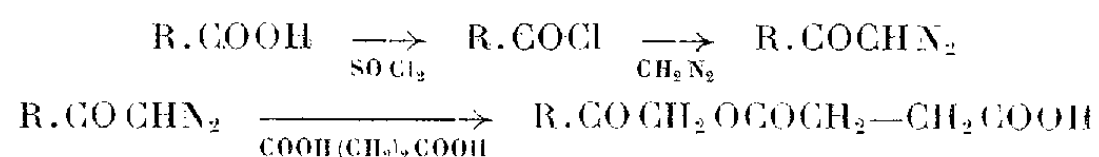
Une étude physiologique très complète sur ce corps a été publiée dans la *Presse médicale* (<sup>4</sup>).

Il nous a paru intéressant de rechercher un corps de synthèse, beaucoup moins dispendieux, et présentant des propriétés analogues.

Nous avons préparé dans ce but quelques produits portant le groupe  $-\text{COCH}_2\text{OH}$  caractéristique du Viadril, la fonction alcoolique de ces cétoles étant bien entendu succinylée de manière à permettre l'obtention d'un sel hydrosoluble.

Ces synthèses ont été réalisées par deux voies différentes.

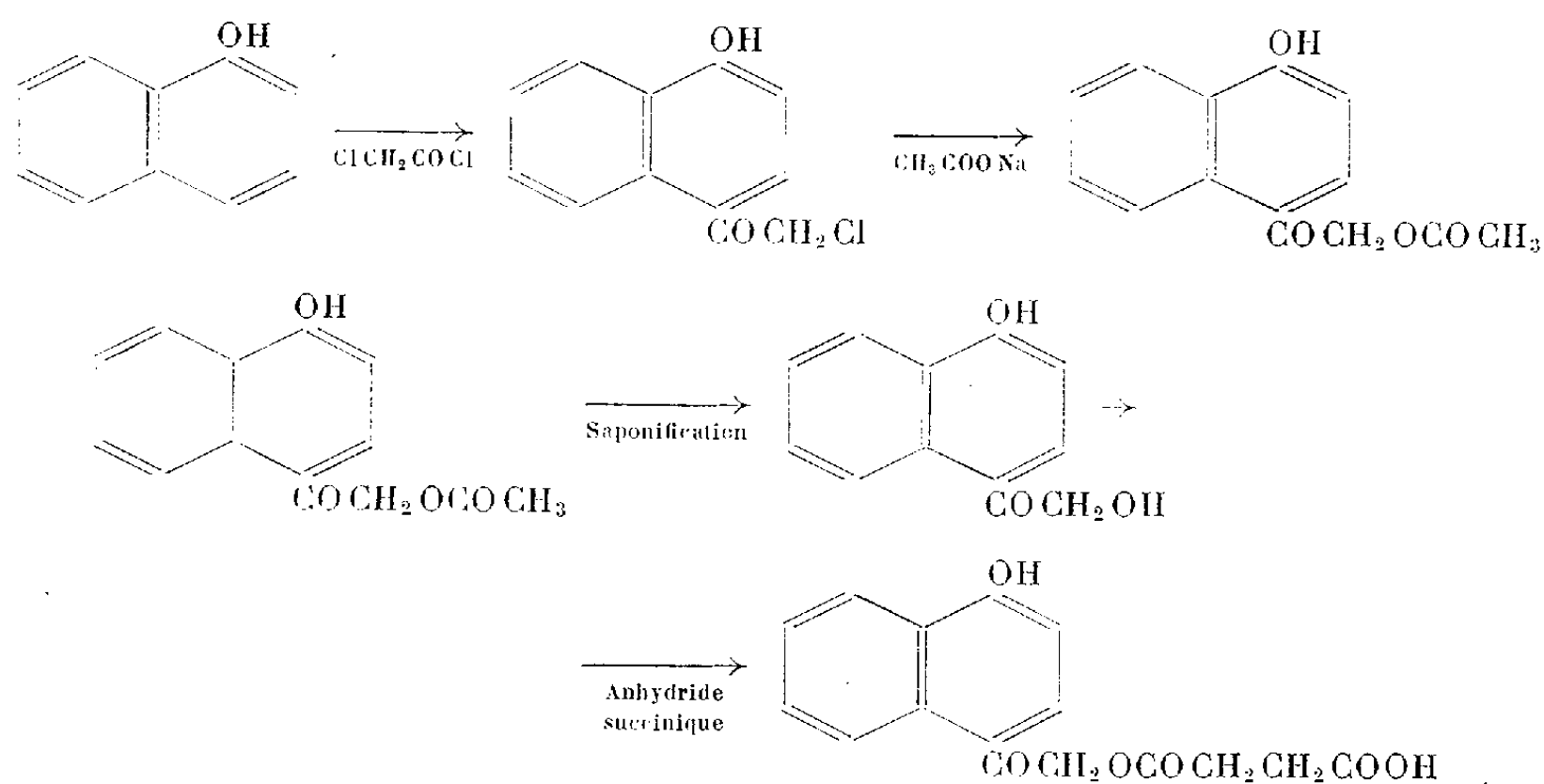
La première méthode consiste à préparer un acide carboxylé, puis à le transformer en chlorure d'acide par le chlorure de thionyle; ce chlorure, traité par le diazométhane, donne une diazocétone que l'acide succinique lyse en succinate acide et azote. La marche générale est la suivante :



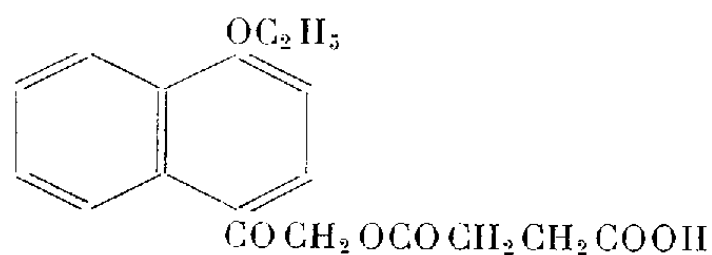


Le second procédé, applicable aux dérivés aromatiques, utilise la condensation de Friedel et Crafts. Par exemple, on traite l' $\alpha$ -naphtol par le chlorure de chloracétyle en présence de chlorure d'aluminium. La chlorocétone obtenue est transformée en acétate de cétol au moyen de l'acétate de sodium anhydre.

L'ester ainsi formé est saponifié, puis le cétol est succinylé par l'anhydride succinique dans la pyridine. La suite opératoire est celle-ci :



Parmi les composés ainsi préparés jusqu'ici, seul le corps de formule :



présente des propriétés comparables à celles du Viadril. Il provoque l'hypnose, chez le Rat et le Lapin, aux mêmes doses que cette dernière substance et présente, pour quelques anesthésiques déjà connus, le même caractère potentialisateur et prolongateur d'action.

Une étude physiologique complète est en cours et nous poursuivons la préparation d'une série de corps analogues portant un groupe cétol.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) L. H. LERMAN, *Brit. Med. J.*, 4985, 1956, p. 129.

(<sup>2</sup>) ARCHIBALD H. GALLEY et MARGARET ROOMS, *Lancet*, n° 6930, 1956, p. 990.

(<sup>3</sup>) J. CAHN, G. GEORGES et R. PIERRE, *C. R. Soc. Biol.*, 150, n° 1, 1956, p. 100.

(<sup>4</sup>) H. LABORIT, P. HUGUENARD, C. DOUZON, B. WEBER et R. GUITTARD, *Presse Médicale*, 63, n° 83, 14 décembre 1955, p. 1725.

MICROBIOLOGIE. — *Utilité d'une lysotypie complémentaire pour classer des cultures Vi négatives du bacille typhique.* Note (\*) de M. **PIERRE NICOLLE** et M<sup>me</sup> **GISELE DIVERNEAU**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Grâce aux différentes épreuves de la lysotypie complémentaire du type A, on peut parfois retrouver avec certitude le lysotype dans lequel des cultures Vi négatives auraient pu être classées si elles avaient conservé leur antigène Vi. Cette méthode permet en outre de confirmer le diagnostic du lysotype dans les cas douteux et d'obtenir la subdivision, précieuse en épidémiologie, de certains lysotypes trop fréquents.

On sait que la lysotypie du bacille typhique par la méthode de Craigie et Felix au moyen de préparations adaptées du phage Vi II n'est utilisable que lorsque les cultures possèdent une quantité suffisante d'antigène Vi, puisque cet antigène est le récepteur obligé des phages Vi. Il n'est donc pas possible de connaître, par cette méthode, le lysotype des cultures Vi négatives.

Nous avons publié antérieurement <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup> une méthode de lysotypie complémentaire par six phages non Vi et deux phages Vi qui permet de subdiviser en neuf sous-types le lysotype A, l'un des plus fréquents en

TABLEAU I.

Provenance.	Lyso type.	Sous-type.	Nombre de cultures.	Antigène Vi.	Phages de la lysotypie complémentaire du type A.							
					1.	2.	3.	4.	5 (*).	6.	7.	8 (*).
Nord, 1957 . . . . .	B <sub>2</sub> {	—	4	+	—	—	+	—	+	—	—	+
		—	2	—	—	—	+	—	—	—	—	—
Caracas . . . . .	B <sub>2</sub>	—	2	+	—	—	+	—	+	—	—	+
Québec, 1937 . . . .	B <sub>2</sub>	—	1	+	—	—	+	—	+	—	—	+
Expériences sur la constance des sous-types du lysotype A	A {	Maracaïbo	Nombreuses	+	—	—	—	+	+	+	—	+
		»	1	—	—	—	—	+	—	+	—	—
	A {	Welshpool	Nombreuses	+	—	+	—	+	+	—	—	+
		»	7	—	—	+	+	+	—	—	—	—
	A {	Tananarive	Nombreuses	+	—	+	+	+	+	+	+	+
		»	5	—	—	+	+	+	—	+	+	—
	A {	Léopoldville	Nombreuses	+	—	—	+	—	+	+	—	—
		»	4	—	—	—	+	—	—	+	—	—
	A {	Douala	Nombreuses	+	—	+	+	+	+	+	—	—
		»	5	—	—	+	+	+	—	+	—	—
Madagascar . . . . .	A {	Coquilhatville	Nombreuses	+	+	+	—	+	+	+	—	+
		»	1	—	+	+	—	+	—	+	—	—
		Tananarive	Nombreuses	+	—	+	+	+	+	+	+	+
		»	7	—	—	+	+	+	—	+	+	—

(\*) Les phages 5 et 8 sont des phages Vi. Ils sont sans action sur les cultures Vi négatives. Tous les autres sont des phages non Vi, c'est-à-dire qu'ils agissent aussi bien sur des cultures Vi négatives que sur des cultures Vi positives.

TABLEAU II.

Phages extraits des sous-types constamment ou inconstamment lysogènes du lysotype A.

Provenance.	Lysotype.	Sous-type.	Nombre de cultures.	Anti- gène Vi.										
					Montréal.	Coqui- lhatville.	Tana- narive.	Douala.	Cham- blec.	Welsh- pool.	Oswes- try.	Mara- caibo.	Léopold- ville.	
Nord, 1957.....	B <sub>2</sub>	{	4	+	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
			2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Caracas.....	B <sub>2</sub>	—	2	+	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
Québec, 1937....	B <sub>2</sub>	—	1	+	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
Expériences sur la constance des sous-types du lysotype A (en collaboration avec le Docteur H. Rische, de Wernigerode)	A	{	Nombreuses	+	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—
			1	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—
	A	{	Nombreuses	+	+	+	—	+	+	—	—	+	+	+
			7	—	+	+	—	+	+	—	—	+	+	+
	A	{	Nombreuses	+	+	+	—	+	+	+	—	+	+	+
			5	—	+	+	—	+	+	—	—	+	+	+
	A	{	Nombreuses	+	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—
			4	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—
	—	{	Nombreuses	+	+	+	—	—	+	—	—	—	+	+
			5	—	+	+	—	—	+	—	—	—	+	+
Madagascar.....	—	{	Nombreuses	+	+	—	—	—	—	—	—	+	+	+
			1	—	+	—	—	—	—	—	—	—	+	+
	—	{	Nombreuses	+	+	—	—	+	+	+	—	+	+	+
			7	—	+	+	—	+	+	+	—	—	+	+

France et dans de nombreux pays. En dehors de son intérêt épidémiologique pratique, cette lysotypie complémentaire permet aussi, comme nous allons le voir plus loin, de retrouver dans certains cas, le lysotype de cultures qui ont perdu leur antigène Vi. C'est ainsi que récemment, nous avons reçu six cultures du Nord de la France <sup>(3)</sup> dont on nous demandait de confirmer par la lysotypie de Craigie et Felix qu'elles provenaient d'une même source de contagion. Sur ces six cultures, quatre étaient Vi positives et elles ont donné les réactions normales du lysotype B<sub>2</sub>. Les deux dernières n'étaient pas typables parce qu'elles ne possédaient pas d'antigène Vi.

Nous avons à tout hasard éprouvé les six cultures, la souche type B<sub>2</sub> et deux cultures du même lysotype provenant du Venezuela <sup>(4)</sup> par les huit premiers phages de la lysotypie complémentaire. Nous avons constaté que toutes les cultures Vi positives réagissaient aux phages 3, 5 et 8 (1<sup>re</sup> partie du tableau I). Or, cette image de réactions n'a été observée pour aucun autre type de *S. typhi*. Elle est donc bien caractéristique du lysotype B<sub>2</sub>. Les deux cultures Vi négatives n'ont été lysées que par le phage 3. Leur insensibilité aux phages 5 et 8 ne saurait nous étonner, car nous savons que ces deux phages sont des phages Vi.

Nous avons alors soumis les neuf cultures à la deuxième épreuve de la lysotypie complémentaire, c'est-à-dire à l'action des phages extraits des sous-types constamment ou inconstamment lysogènes du type A <sup>(5)</sup> (1<sup>re</sup> partie du tableau II). Elles se sont comportées de la même façon, qu'elles soient pourvues ou non d'antigène Vi : seul le phage extrait du sous-type Coquilhatville a exercé une action sur toutes les souches. Cette image de réactions n'a été observée pour aucun autre lysotype de *S. typhi*.

Enfin, nous avons pu établir que les neuf cultures étaient lysogènes et que leurs phages, régénérés sur la souche type A, présentaient la même gamme d'activité sur les cultures des différents sous-types du type A (troisième épreuve de la lysotypie complémentaire), à l'exception du phage de la souche type B<sub>2</sub> qui s'est comporté un peu différemment <sup>(6)</sup>.

De toutes façons, les réactions des six cultures du Nord ont été identiques. On peut en conclure que les deux cultures Vi négatives auraient donné les réactions du lysotype B<sub>2</sub> si elles avaient eu de l'antigène Vi, argument supplémentaire en faveur de leur origine épidémiologique commune.

Ces résultats, et beaucoup d'autres obtenus antérieurement (2<sup>e</sup> partie des tableaux I et II) <sup>(7)</sup> permettent de formuler les conclusions qu'on a lues dans le résumé en tête de cette Note.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(1) P. NICOLLE, M. PAVLATOU et G. DIVERNEAU, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2453 et *Ann. Inst. Pasteur*, 87, 1954, p. 493.

(<sup>2</sup>) P. NICOLLE, G. DIVERNEAU et J. BRAULT, *Bull. Research Council of Israel* (sous presse).

(<sup>3</sup>) Ces six cultures nous ont été adressées par le Docteur R. Buttiaux de l'Institut Pasteur de Lille.

(<sup>4</sup>) Cultures envoyées par le Docteur Fossaert, de Caracas.

(<sup>5</sup>) P. NICOLLE et G. DIVERNEAU, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 126.

(<sup>6</sup>) Rappelons que la souche type B<sub>2</sub> a été isolée au Canada il y a vingt ans. Elle a pu subir, au cours de sa longue conservation, des modifications qui expliqueraient les légères différences observées.

(<sup>7</sup>) Expériences sur la constance des sous-types du lysotype A après inoculation aux animaux, effectuées en collaboration avec le Docteur H. Rische, de Wernigerode, Harz.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Activité fonctionnelle du système réticulo-endothélial au cours du développement d'une tumeur maligne expérimentale chez le Rat*. Note (\*) de MM. **BERNARD N. HALPERN**, **GUIDO BIOZZI**, **MAURICE GUÉRIN**, **CLAUDE STIFFEL** et M<sup>lle</sup> **DENISE MOUTON**, présentée par M. Léon Binet.

L'activité phagocytaire du système réticulo-endothélial est régulièrement stimulée après la greffe d'une tumeur du type épithélioma chez le Rat. Cette action stimulatrice est précoce, s'accroît avec l'évolution de la tumeur, mais elle est indépendante de la tumeur.

Nos recherches récentes sur le rôle du système réticulo-endothélial (S. R. E.) dans la défense de l'organisme contre certains germes et toxines (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>) nous ont amenés à étudier la fonction phagocytaire du S. R. E. au cours du développement de tumeurs malignes expérimentales. On trouve, en effet, dans la littérature, quelques renseignements épars suggérant une stimulation histologique des éléments histiocytaires réticulo-endothéliaux chez les animaux porteurs de tumeurs (<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>).

Au cours de ces dernières années, nous avons mis au point une technique permettant de mesurer, chez l'animal et l'homme, l'activité phagocytaire du S. R. E. d'une manière quantitative (<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>).

Cette technique est basée sur la mesure de la vitesse de l'épuration sanguine de certains systèmes particuliers (carbone, protéines sanguines dénaturées par la chaleur et radiomarquées) introduits par voie veineuse. L'épuration sanguine de ces colloïdes est conditionnée par leur phagocytose par les cellules réticulo-endothéliales au contact du sang. Les modalités de la cinétique de la fonction phagocytaire et ses modifications au cours de divers états physiopathologiques ont été exposées au cours d'un récent symposium (<sup>7</sup>).

Nos expériences ont été effectuées sur des rats albinos mâles, jeunes, auxquels on a greffé, par voie sous-cutanée, un fragment de 50 mg environ de l'épithélioma atypique de Guérin, appelé T. 8 (<sup>8</sup>). Dans ces conditions, la greffe réussit chez 95 % des animaux.

Le développement de la tumeur est rapide : 15 jours après sa greffe, elle a la grosseur d'une noisette et, déjà, on observe des métastases ganglionnaires. A partir de la troisième semaine, l'état général des animaux commence à décliner et, progressivement, s'installent un amaigrissement et une sévère anémie. La mort peut survenir un mois environ après la greffe.

La fonction phagocytaire du S. R. E. des animaux porteurs de tumeurs a été explorée à des intervalles réguliers par la mesure de la vitesse de l'épuration d'une dose-étalon de 8 mg pour 100 g d'une suspension de carbone (C<sub>11</sub>-1431/a Gunther-Wagner, Hanover). Les résultats sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Fonction phagocytaire du S. R. E. chez des animaux greffés avec une tumeur maligne (épithélioma atypique de Guérin).

Animaux greffés avec la tumeur T. 8.									
	8 jours.		21 jours.		28 jours.		36 jours.		
	Index phago-cytaire (K+).	Poids tumeur (g).	Index phago-cytaire (K+).	Poids tumeur (g).	Index phago-cytaire (K+).	Poids tumeur (g).	Index phago-cytaire (K+).	Poids tumeur (g).	
Témoins : 25 rats (K+).	0,024	0,250	0,020	15	0,033	31,7	0,026	25	
	0,030	0,200	0,037	9,2	0,042	23,7	0,046	30	
	0,035	0,150	0,037	9,1	0,042	26	0,060	—	
	0,036	0,400	0,041	12	0,045	39	0,075	62	
	0,036	0,300	0,046	9,2	0,047	52	0,080	14,3	
	0,066	2,200	0,062	38	0,072	43,5	0,130	21,4	
	0,082	0,950	0,073	28,5	0,082	32	—	—	
	0,195	0,100	0,086	10,6	0,088	32,5	—	—	
	—	—	0,160	1,4	0,088	31	—	—	
	—	—	—	—	0,113	14,1	—	—	
	—	—	—	—	0,162	33,1	—	—	
Moyennes									
0,025 ± 0,006	0,063	0,600	0,062	14,8	0,074	32,6	0,070	30,5	

$$K+ = \frac{\text{Log } C_1 - \text{Log } C_2}{T_1 - T_2};$$

C<sub>1</sub>, concentration sanguine en carbone au temps T<sub>1</sub>;

C<sub>2</sub>, concentration sanguine au temps T<sub>2</sub>.

L'activité phagocytaire des animaux témoins est relativement constante et les écarts maxima ne dépassent pas ± 24 %. Huit jours après la greffe, chez six animaux sur huit, on observe une augmentation de l'index phagocytaire qui atteint des valeurs fort élevées chez certains d'entre eux. Vingt et un jours après la greffe, la fonction phagocytaire étudiée dans un groupe de neuf animaux est supérieure à la normale chez tous, sauf un, et, 28 jours après la greffe, la phagocytose est stimulée chez tous les animaux.

Parmi les autres effets observés, citons une augmentation pondérale du foie, alors que le poids de la rate est inchangé.

Les résultats obtenus suggèrent que l'activité phagocytaire du S. R. E. est fortement stimulée dès la première semaine après la greffe de l'épithélioma, c'est-à-dire à un moment où le fragment transplanté est à peine développé.

D'autre part, la comparaison de l'index phagocytaire et du poids des tumeurs chez les animaux pris individuellement montre qu'il n'y a aucune relation directe entre ces deux facteurs. Ceci semble exclure l'éventualité d'une action non spécifique des protéines libérées au cours de la nécrobiose. Enfin, nous n'avons jamais observé d'accumulation de carbone dans les cellules tumorales et les métastases.

(\*) Séance du 27 juillet 1957.

(1) G. BIOZZI, B. BENACERRAF et B. N. HALPERN, *Brit. J. Exp. Pathol.*, 36, 1955, p. 226.

(2) G. BIOZZI, B. BENACERRAF, F. GRUMBACH, B. N. HALPERN, J. LEVADITI et N. RIST, *Ann. Inst. Pasteur*, 87, 1954, p. 291.

(3) H. HOEPHE, *Z. Krebsforschung*, 58, 1952, p. 378.

(4) T. NICOL et R. S. SNELL, *Nature*, 174, 1954, p. 554.

(5) G. BIOZZI, B. BENACERRAF et B. N. HALPERN, *Brit. J. Exp. Pathol.*, 34, 1953, p. 441.

(6) B. N. HALPERN, G. BIOZZI, B. BENACERRAF, C. STIFFEL et B. HILLEMAND, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1307.

(7) B. N. HALPERN, *Physiopathology of the Reticulo-Endothelial System Symposium organisé par le C. I. O. M. S.*, 1 vol., Oxford, 1957, Churchill édit.

(8) M. GUÉRIN et P. GUÉRIN, *Bull. Assoc. Franç. pour l'étude du cancer*, 23, 1934, p. 632.

**PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Mise en évidence de nucléoagglutinines dans des sérums normaux ou immuns et dans différents extraits tissulaires.** Note (\*) de M. ALBERT DELAUNAY, M<sup>me</sup> MONIQUE PELLETIER et M<sup>lle</sup> MICHELLE HENON, transmise par M. Gaston Ramon.

Au cours de ces dernières années, nous avons étudié attentivement les agglutinines amidon (1) et levure (2) que recèlent normalement différents sérums. A une question, cependant, nous avons été incapables de répondre : quelle est la nature de ces agglutinines ; s'agit-il, ou non, d'anticorps ? Avec l'espoir de mieux approcher de la solution, nous étions partis à la recherche d'un nouveau type d'agglutinogène pouvant, au moins par sa forme, être rapproché des précédents. Après un certain nombre d'essais sans résultats, nous l'avons découvert en l'espèce de *noyaux cellulaires*.

**MODE OPÉRATOIRE.** — Toutes les expériences qui seront rapportées ici ont été faites avec des noyaux d'hématies de poulet. Pour isoler ceux-ci, nous opérons de la façon suivante. 10 ml de sang de poulet sont recueillis par ponction cardiaque, ajoutés à 2 ml d'une solution d'héparine à 5 %,



enfin centrifugés. Le culot cellulaire est lavé trois fois par une grande quantité d'eau physiologique. La purée globulaire, obtenue lors de la dernière centrifugation est ajoutée en goutte à goutte sous le volume de 1 ml à 20 ml d'*acide lactique* au 1/1000° (pH 2,7). Cette préparation, une fois agitée, est filtrée sur gaze et déposée à 37° pendant 14 h (un temps de séjour moins long peut aussi être adopté). Passé ce temps, elle est centrifugée 5 mn, à raison de 2 500 t/mn, puis le culot cellulaire est lavé trois fois dans une grande quantité d'eau physiologique. Le dernier culot est traité par 40 ml de soude N au 1/10 000° (pH 9,5), agité dans ce milieu, enfin centrifugé 5 mn à grande vitesse. Ultime étape : le culot est repris par de l'eau physiologique ajoutée en quantité telle que le nombre de noyaux présents par millilitre est de 63 000.

La suspension de noyaux obtenue de la sorte est réellement parfaite. Entre lame et lamelle, tous les noyaux, de morphologie apparemment intacte, sont *séparés* les uns des autres. Les préparations, colorées par le mélange de Giemsa, sont impeccables.

Au moment d'une expérience, sont réunis et *mélangés* sur lames 0,05 ml du sérum ou de l'extrait en cours d'étude et 0,02 ml de la suspension nucléaire préparée comme il a été dit ci-dessus. Quand une agglutination doit prendre place, elle s'installe très vite et son intensité n'augmente pas avec le temps. Certaines agglutinations sont nettement perceptibles à l'œil nu (nous les désignons par + + + + + ou + + + +). Les autres n'apparaissent qu'à l'examen microscopique (sans lamelles); en ce cas encore, nous indiquons leur intensité par un nombre de croix plus ou moins élevé : + + +, + +, + ou ±.

RÉSULTATS. — 1. *Sérums normaux* (examens faits moins de 3 jours après la saignée de l'animal). — Ont été étudiés des sérums de cobaye, de lapin, de cheval, de mouton, de bœuf et de rat. Pour 3 sérums de mouton et 3 sérums de bœuf, aucune agglutination. Pour 3 sérums de cheval, 3 agglutinations très faibles (+ ou ±), pour 40 sérums de rat (mélangés par 5), 1 agglutination très forte (+ + + + +), 5 agglutinations d'intensité moyenne (+ + + ou + +), 1 agglutination faible (+); dans un cas, enfin, pas d'agglutination. Pour 7 sérums de lapin, 1 agglutination forte (+ + + +), 4 agglutinations d'intensité moyenne (+ + + ou + +), 2 agglutinations faibles. Avec 105 sérums de cobaye enfin, nous avons observé 30 fois une agglutination massive (+ + + + + ou + + + + +), 50 fois une agglutination moyenne (+ + + ou + +), 10 fois une agglutination faible (+); dans 5 cas, agglutination nulle. Certains sérums de lapin, de cheval ou de bœuf provenaient d'animaux en cours d'une immunisation antibactérienne ou antitoxique.

Ces premiers faits acquis, nous avons poursuivi nos expériences avec les seuls *sérums de cobaye*, manifestement les plus riches en nucléoaggluti-

nines. N'utilisant que des sérums très agglutinants (+ + + + + ou + + + +), nous avons recherché l'action de différents facteurs.

*a. Dilution :* Un sérum dilué 5 fois par de l'eau physiologique n'agglutine plus que faiblement les noyaux. Avec un sérum dilué 20 fois, agglutination nulle.

*b. Vieillessement à + 4° :* Disparition rapide des nucléoagglutinines, totale au bout de 21 jours.

*c. Chauffage au bain-marie (1 h à 56°) :* Disparition totale des nucléoagglutinines.

*d. Des sérums, épuisés par des noyaux d'hématies, et aussi par des grains d'amidon de riz, perdent totalement leurs nucléoagglutinines naturelles. Perte partielle, seulement, après épuisement par les cellules de levure.*

*e. Disparition également des nucléoagglutinines après addition aux sérums de fortes concentrations de sels (10 %) :* ClNa, salicylate, benzoate, gentisate, Cl<sub>2</sub>Ca, cyanure, etc. (action rapide) ou d'oses divers (10 %) : glucose, galactose, lactose (action plus lente), après addition de *formol* (0,1 ml d'une solution neutralisée à 10 % par millilitre de sérum) ou d'*urée* (10 %).

*f. L'héparine* (0,05 ml d'une solution à 0,25 mg/ml ajouté à 0,95 ml de sérum) a, elle aussi, une action inhibitrice immédiate. En revanche, action variable de l'*endotoxine typhique*. Celle-ci, ajoutée à dose faible (0,2 mg/ml de sérum) augmente plutôt l'agglutination ; à dose forte (1 mg/ml de sérum), elle la diminue.

2. *Immunsérums.* — 3 lapins sont immunisés par des injections répétées de globules rouges lavés de poulet [2 injections à doses croissantes (de 1 à 4 ml) par semaine]. Quatre semaines après la première injection, leur sérum est recueilli. Les 3 sérums ont agglutiné très fortement les noyaux d'hématies (+ + + + +, + + + +, + + + +). Cependant, dilués 10 fois, leur activité agglutinante apparaissait déjà faible (+ ±).

3. *Extraits de cellules ou de tissus divers.* — Le liquide provenant du broyage en eau physiologique d'hématies de poulet, de polynucléaires ou de macrophages de cobaye n'agglutine pas les noyaux d'hématies de poulet. De même, le liquide qui provient extemporanément du broyage en eau physiologique de fragments d'organes (foie, rate, rein, testicules) de cobaye. Résultats encore négatifs quand on utilise les liquides provenant du broyage de ces cellules ou tissus dans une solution d'acide lactique au 1/1000<sup>e</sup> (pH 2,7). En revanche, les résultats sont constamment positifs quand, avant examen du liquide de suspension, cellules et tissus broyés ont été maintenus 3 jours à 37° dans une solution comparable d'acide lactique. L'intensité des agglutinations atteint alors dans la règle + + + + et + + +. Par voie chimique, nous avons découvert la présence dans ces extraits de polypeptides basiques. Ce sont sans doute ces principes qui jouent le rôle, ici, d'agglutinines.

Des expériences en cours venant de nous montrer que des nucléoagglutinines peuvent exister encore dans de simples extraits lactiques de végétaux divers (l'autolyse, ici, n'est pas nécessaire), on peut dire que ces principes sont largement répandus autour de nous (à l'état naturel ou

comme produit de dégradation de molécules complexes). Nous essayons, en ce moment, d'identifier, dans les différents milieux où l'on peut les trouver, leur structure chimique exacte, de déterminer leur signification et leur importance.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) A. DELAUNAY, M. PELLETIER, M. HENON et coll., *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2094; 241, 1955, p. 1094; *Ann. Inst. Pasteur*, 89, 1955, p. 675; 91, 1956, p. 269 et 274; *Rev. Hématologie*, 11, 1956, p. 402.

(<sup>2</sup>) A. DELAUNAY, M. PELLETIER, H. HENON et coll., *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 1868; *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 269 et 274.

La séance est levée à 15 h 40 m.

L. B.

---

#### ERRATA.

---

(*Comptes rendus* du 6 mai 1957.)

Note présentée le même jour, de M. *Marcel Gigout*, Chronologie du Quaternaire récent marocain. Principes de la corrélation fluviomarine :

Page 2406, figure 2, sur l'axe des ordonnées, *au lieu de 1, lire 3; au lieu de 2 m, lire 10 m.*

(*Comptes rendus* du 27 mai 1957.)

Note présentée le même jour, de MM. *Aron Vaisman*, *Robert Prudhomme* et M<sup>lle</sup> *Annette Hamelin*, Valeur antigénique de « *Treponema pallidum* » soumis aux ultrasons dans le sérodiagnostic de la syphilis :

Page 2750, 3<sup>e</sup> ligne du titre, *au lieu de Robert Prudhom, lire Robert Prudhomme.*

(*Comptes rendus* du 5 août 1957.)

Note présentée le même jour, de M. *Roger Heim*, Analyse de quelques expériences personnelles produites par l'ingestion des Agarics hallucinogènes du Mexique :

Pages 597 à 603, *au lieu de André Michaux, lire Henri Michaux.*

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1957

(Suite et fin.)

*Ein Satz über elektrische Netzwerke und mit einer anwendung auf Filter*, von BALTHASAR VAN DER POL. Sonderabdruck aus *Elektrische nachrichtentechnik*, 1934. Berlin, Verlagsbuchhandlung Julius Springer; 1 fasc. 30 cm.

*Oscillations de relaxation et démultiplication de fréquence*, par BALTHASAR VAN DER POL, in *Actualités scientifiques et industrielles*, 1937, Paris, Hermann; 1 fasc. 21 cm.

*Oliver Heaviside (1850-1925)*, door BALTHASAR VAN DER POL. S'. Gravenhage, Martinus Nijhoff, 1938; 1 fasc. 24,5 cm.

*Beyond Radio*, by BALTHASAR VAN DER POL, in *Proceedings of the World Radio Convention*, Sydney, 1938; 1 fasc. 28 cm.

*Orchestral Pitch a cathode Ray Method of measurement during a concert*, by BALTHASAR VAN DER POL, in *Wireless World*, 1939; 1 feuillet 33 cm.

*Biological Rhythms considered as relaxation oscillations*, by BALTHASAR VAN DER POL, 21<sup>th</sup> conference for biological Rhythm research, Aug. 25-26, Utrecht; 1940; 1 fasc. 23 cm.

*Mathematics and Radio problems*, by BALTHASAR VAN DER POL, in *Philips research reports* n° 3, juin 1948; 1 fasc. 23,5 cm.

Reprinted from *Proceedings* serie A. Vol. LI, n° 8, 1948 : *Modern operational calculus based on the two-sided Laplace integral*, I, by BALTHASAR VAN DER POL and H. BREMER; — Vol. LIV, n° 1, 1951 : *The primes in  $k(q)$* , by BALTHASAR VAN DER POL and PIERRE SPEZIALI; — Vol. LIV, n° 3, 1951 : *On a non-linear partial differential equation satisfied by the logarithm of the Jacobian thetafunctions, with arithmetical applications*. I and II, by BALTHASAR VAN DER POL; — Vol. LVII, n° 3, 1954 : *The representation of numbers as sums of eight, sixteen and twenty four squares*, by BALTHASAR VAN DER POL; — Vol. LIX, n° 2, 1956 : *Équations différentielles linéaires vérifiées par certaines fonctions modulaires elliptiques*, par T. TOUCHARD et BALTHASAR VAN DER POL; 5 fasc. 26 cm.

*On discontinuous electromagnetic Waves and the Occurrence of a surface Wave*, by BALTHASAR VAN DER POL, in *Electromagnetic Wave theory symposium*, 1950; 1 fasc. 28 cm.

*Heavisides operational calculus*, by BALTHASAR VAN DER POL, in *The Heaviside centenary volume*, May 1950; 1 fasc. 28 cm.

Permanent secretary of the C. C. I. R., VI *plenary Assembly*, Geneva 1951 : Note on *Rayleigh Fading*, by BALTHASAR VAN DER POL; 1 fasc. multycopié 30 cm.

*Note sur les propriétés des solutions d'une équation différentielle que l'on peut déduire directement de l'équation différentielle elle-même*, par BALTHASAR VAN DER POL. Extrait des *Actes du Colloque international des vibrations non linéaires*, île de Porquerolles 1951. Paris, Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air, n° 281; 1 fasc. 28,5 cm (en langues française et anglaise).

*Radio technology and the theory of numbers*, by BALTHASAR VAN DER POL. Reprinted from *Journal of the Franklin Institute*, vol. 255, n° 6, 1953; 1 fasc. 24 cm.

*H. A. Lorentz and the Bearing of his Work on Electromagnetic telecommunication* by BALTHASAR VAN DER POL, in *Telecommunication journal*, n° 10, 1953; 1 fasc. 30 cm.

*Note on the gamma function*, by BALTHASAR VAN DER POL, in *Canadian journal of mathematics*, Vol. 6, 1953; 1 fasc. 25 cm.

*Operational calculus based on the two-sided Laplace integral*, by BALTHASAR VAN DER POL and H. BREMMER, Cambridge, University Press, 1955; 1 vol. 25,5 cm.

*Some observations on diversity reception*, by BALTHASAR VAN DER POL, in *Tijdschrift van het Nederlands Radiogenootschap*, 1955, deel 20, n° 2; 1 fasc. 24 cm.

*Démonstration élémentaire de la relation  $0_3^+ = 0_0^+ + 0_2^+$  entre les différentes fonctions de Jacobi*, par BALTHASAR VAN DER POL, in *L'enseignement mathématique*, Genève, Imprimerie Kundig, 1956; 1 fasc. 24 cm.

Les conférences du Palais de la découverte. Série A, n° 226, 1957 : *Nouvelles perspectives en physiologie cardiaque* par BORIS RYLAK, n° 227, 1957 : *Une application de la symétrie à la lutte contre les microbes*, par JACQUES NICOLLE. Série D, n° 48, 1955 : *Réaumur et l'analyse des phénomènes instinctifs*, par PIERRE-PAUL GRASSÉ. Paris, Université de Paris; 3 fasc. 18 cm.

*L'Univers aléatoire*, par PHILIPPE WEHRLÉ in *Bibliothèque scientifique*, n° 29. Préface de FERDINAND GONSETH. Neuchâtel, Édition du Griffon, 1956; 1 vol. 23 cm (présenté par M. L. de Broglie).

*Les frères Engramelle*, par ARTHUR BIREMBAUT, in *Actes du VIII<sup>e</sup> congrès international d'histoire des sciences*, Florence, 3-9 septembre 1956; 1 fasc. 24 cm.

*Organisation européenne pour la recherche nucléaire*. Deuxième rapport annuel. Paris C. E. R. N., 1956; 1 fasc. 29,5 cm.

*Joseph Priestley's first Papers on Gases and Their reception in France*, by HENRY GUERLAC. Reprinted from *Journal of the History of Medicine and Allied Sciences*, 1957, Vol. XII, n° 1; 1 fasc. 25 cm.

*A note on Lavoisier's scientific education*, by HENRY GUERLAC, in *Isis*, Vol. 47, Part 3, n° 149, 1956; 1 fasc. 25 cm.

*Aristote. Les parties des animaux.* Texte établi et traduit par PIERRE LOUIS, in *Collection des Universités de France*. Paris, Société d'édition les Belles lettres, 1956; 1 vol. 20 cm (en langues française et grecque).

*Connaissance des Temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs*, publié par le BUREAU DES LONGITUDES. Paris, Gauthier-Villars, 1957; 1 vol. 24 cm.

*Benjamin Franklin's unfinished business*, by HELEN and CLARENCE JORDAN. Story of the international celebration of the 250 th anniversary of the Birth of Benjamin Franklin 1706-1956. Philadelphie, the Franklin Institute, s.d.; 1 vol. 24 cm.

*Ueber Halbvertauschbare Polynome*, von GUNNAR AF HALLSTRÖM, in *Acte Academiæ Abœnsis Mathematica et Physica* XVI. 2. Abo Akademi, 1957; 1 fasc. 24,5 cm.

*Il calcolo dell' infinitamente grande*, par GAETANO DE MARCO. Vol. I. Napoli, Tipografia A. Tram, 1938-XVI, 1 vol. 28 cm.

Id. Vol. II, *Sulle orme de Wallis ed oltre*, par GAETANO DE MARCO. Napoli, Tipografia La Floridiana, 1956; 1 vol. 28 cm.



# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 12 AOUT 1957.

PRÉSIDENCE DE M. Louis BLARINGHEM.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

*Notice sur la vie et les travaux de PAUL WALDEN, Membre correspondant de l'Académie des Sciences (\*)*, par M. GEORGES CHAUDRON.

**PAUL WALDEN**, Correspondant de l'Académie pour la Section de Chimie, est né en 1863 en Livonie. Il fit ses études supérieures à l'Université de Riga, où enseignait alors le célèbre physicochimiste Wilhelm Ostwald, puis il devint professeur à cette Université. Il fut élu Membre de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Petersbourg en 1910 et Correspondant de l'Institut de France en 1916. A la révolution d'octobre 1917 il quitta la Russie pour l'Allemagne où il fut nommé Professeur et Directeur de l'Institut de Chimie de l'Université de Rostock. Il occupa ce poste jusqu'à sa mise à la retraite en 1936. Il mourut le 22 janvier dernier à Gammeringen dans le Wurtemberg.

L'œuvre de Paul Walden s'étend à de nombreux domaines de la chimie. Ses premières recherches le conduisirent à préparer un grand nombre d'acides organiques et à étudier le pouvoir rotatoire des corps asymétriques. Il en résulta en 1896, à propos de l'acide malique, la découverte du phénomène de l'inversion optique qui fut reconnu, dès l'année suivante, par les plus grands chimistes de l'époque, comme le fait nouveau le plus important qui ait été révélé depuis Pasteur dans le domaine des composés doués d'activité optique.

En effet, depuis les mémorables travaux de Pasteur, on ne connaissait qu'un seul procédé pour passer d'un corps actif à son antipode optique; il consistait à dédoubler le racémique, c'est-à-dire le mélange à partie égale du corps droit et du corps gauche. Dans le phénomène découvert par Walden, en partant d'un isomère optique déterminé, on aboutit à son antipode; dans ce cas, la transformation était complète, et ne s'effectuait pas par moitié comme dans le cas du racémique. C'est ce phénomène qui fut appelé inversion de Walden.



Walden a donné lui-même une mise au point très complète sur ce phénomène en 1911 dans le *Journal de Chimie-Physique*; les recherches d'autres auteurs ont mis en évidence cet effet d'inversion optique sur de très nombreux composés organiques.

L'ensemble de ces travaux a eu des conséquences importantes au point de vue pratique : méthodes de préparation de composés optiquement actifs, détermination de la structure de ces composés. Ces travaux sont d'un très grand intérêt pour la stéréochimie en général.

Les recherches de Walden sur les électrolytes sont également classiques et particulièrement celles qui se rapportent aux solutions non aqueuses. Walden a présenté ses travaux dans ce domaine dans une conférence à la Société chimique de France en 1929. Il trouve dans les solutions non aqueuses des phénomènes nouveaux; en particulier il montre que la concentration pour laquelle la dissociation a une valeur donnée diminue avec la constante diélectrique du solvant. Walden a étudié tous les types de solvants ionisants, jusqu'aux isolants.

Enfin, l'œuvre de ce grand chimiste est riche en publications concernant l'histoire des grandes découvertes en Chimie et sur la vie des illustres chimistes du passé.

(\*) Séance du 5 août 1957.

TOXICOLOGIE. — *Étude de l'action du baryum sur l'embryon de Poulet.*

Note de MM. **RENÉ FABRE**, **RENÉ TRUHAUT**, **FRANÇOIS BERROD** et **MARCEL GIRAULT**.

Dans le cadre d'une étude générale des effets de toxicité à long terme du baryum, nous avons été amenés à nous demander quelle était l'action de l'administration prolongée de petites doses de ce cation sur des organismes embryonnaires.

Nos recherches ont porté, soit sur des cobayes en gestation, soit sur des embryons de Poulet dont deux d'entre nous <sup>(1)</sup> ont montré l'intérêt comme réactif biologique en toxicologie. Nous rapporterons brièvement les résultats obtenus dans cette deuxième voie de recherches.

Nous rappellerons tout d'abord que l'introduction en une seule fois d'une quantité bien déterminée du produit à étudier dans le sac vitellin permet de réaliser, de façon idéale, l'intoxication chronique progressive. L'œuf de Poule embryonné constitue, en outre, un compartiment autonome, sans connexion avec d'autres milieux, contrairement à ce qui se passe avec les Mammifères chez lesquels l'organisme maternel peut intervenir dans les processus de détoxication et d'élimination. Il permet enfin

d'étudier l'action spécifique d'un produit donné sur des cellules, un tissu ou un appareil en voie de développement. Son utilisation a conduit à des données intéressantes dans le cas du thallium <sup>(2)</sup> et du plomb <sup>(1)</sup>, mais, à notre connaissance, aucun travail de ce genre n'a été jusqu'ici effectué dans le cas du baryum. Seul, C. Sannié <sup>(3)</sup> s'est préoccupé de l'action de cet élément, *in vitro*, sur des cultures de fibroblastes de cœur et de foie et des « neuroblastes » d'embryon de Poulet. Il nous a semblé indispensable de compléter ses résultats par une étude de l'action, *in vivo*, du baryum injecté directement dans l'œuf de Poule embryonné.

Nous avons utilisé la technique décrite par R. Fabre et M. Girault <sup>(1)</sup>. La quantité de baryum à injecter a été calculée en prenant arbitrairement comme base la DL 50 par voie intraveineuse chez le Lapin, variant, selon les auteurs, entre 2 et 4 mg/kg, ce qui représente une quantité de 100 à 200  $\mu$ g pour un œuf d'un poids de 50 g.

Dans une première série d'expériences, nous avons injecté, au 5<sup>e</sup> jour de l'incubation, 0,1 ml d'une solution stérile de chlorure de baryum pur à 1 mg de baryum par millilitre (soit 100  $\mu$ g). Le chlorure a été retenu pour éviter l'introduction d'un anion qui ne soit pas présent normalement dans le sac vitellin. Les œufs ont été ouverts le 19<sup>e</sup> jour de l'incubation. Seuls étaient extraits les embryons vivants, de façon à pouvoir comparer, d'une manière valable, les modifications anatomiques ou les variations pondérales observées par rapport à des embryons témoins issus d'œufs de même origine et incubés dans les mêmes conditions. Les embryons extraits étaient alors pesés et soumis à un examen macroscopique. Dans chaque série, comprenant 3 à 8 unités, les sujets présentant le maximum de retard dans le développement ont été radiographiés et soumis à un examen histologique.

Nos principales observations ont été les suivantes :

1. *Développement staturopondéral*. — Si l'on considère les moyennes figurant dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU.

*Influence du baryum sur le poids des embryons.*  
[Moyennes pondérales (en g au 19<sup>e</sup> jour d'incubation).]

	Intoxiqués.	Témoins.
1 <sup>re</sup> série .....	11,20	14,50
2 <sup>e</sup> » .....	11	15,50
3 <sup>e</sup> » .....	19,65	22,50
4 <sup>e</sup> » .....	18,30	19,80
5 <sup>e</sup> » .....	17,70	28,10

On voit qu'il est retardé dans toutes les séries, mais il faut bien souligner que, dans chaque série, certains embryons intoxiqués présentaient un développement égal ou même supérieur à celui des témoins les moins

développés, ce qui tend à faire penser que certains facteurs peuvent empêcher l'action du baryum. Chez environ 60 % des embryons intoxiqués, nous avons noté une atrophie des pattes, beaucoup plus grêles que celles des témoins.

2. *Données radiologiques.* — L'examen radiologique n'a rien révélé chez les embryons ne présentant aucun retard de développement statuto-pondéral. Chez les autres, nous n'avons rencontré aucune dystrophie comparable à celles observées avec le thallium ou le plomb, mais nous avons noté une minceur des diaphyses et un retard de calcification des épiphyses et de la voûte crânienne. Les os des membres avaient une longueur normale, mais étaient plus grêles que ceux des témoins (*fig. 1 et 2*).



Fig. 1.  
Embryon de Poulet intoxiqué par le baryum.



Fig. 2.  
Témoin non intoxiqué.

3. *Données anatomopathologiques.* — Chez aucun des embryons intoxiqués, nous n'avons relevé d'anomalie au niveau du système nerveux ainsi que du tissu mésenchymateux et des muscles striés qui étaient en plein développement. L'examen du système osseux, pratiqué au niveau des fémurs, des tibias et de la voûte crânienne, a révélé une mise au repos des lignes

d'ossification enchondrale. Dans certains cas, les ébauches diaphysaires étaient dystrophiques et formées de lamelles osseuses dépourvues d'ostéoblastes.

Dans l'espoir d'accentuer ces anomalies, nous avons pratiqué une deuxième série d'expériences avec des doses de baryum plus élevées : 200, 300 et 500  $\mu$ g, chaque dose ayant été essayée sur 10 œufs embryonnés.

Nous avons été surpris de constater que de telles doses ne provoquaient aucune des modifications staturopondérales, radiologiques et histologiques observées avec la dose de 100  $\mu$ g. L'explication de ces résultats paradoxaux nous échappe encore; nous espérons que l'étude des localisations au moyen du  $^{134}\text{Ba}$  nous apportera des données intéressantes à cet égard.

*En conclusion*, contrairement au thallium qui provoque chez l'embryon de Poulet de graves lésions d'achondroplasie <sup>(3)</sup>, le baryum, même à la posologie optima, ne fait apparaître qu'un retard du développement staturopondéral et de l'ossification. Ces observations sont néanmoins suffisamment intéressantes pour justifier des recherches ultérieures sur le double plan toxicologique et biochimique.

<sup>(1)</sup> R. FABRE et M. GIRAULT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 535.

<sup>(2)</sup> D. A. KARNOFSKY et coll., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 73, 1950, p. 255-259.

<sup>(3)</sup> C. SANNIÉ, *Ann. Méd. légale*, 28, 1948, p. 91-95.

(Laboratoire de Toxicologie de la Faculté de Pharmacie, Paris.)

ZOOLOGIE. — *Le genre Atlantidium (Crustacés; Isopodes); sa genèse; son intérêt évolutif et biogéographique.* Note (\*) de M. ALBERT VANDEL.

1. L'archipel madérien renferme une quarantaine d'Isopodes terrestres dont la moitié environ est constituée par des espèces propres à l'archipel. Parmi les formes autochtones, le type le plus remarquable est sans conteste le genre *Atlantidium*. Le mérite de la découverte de ce singulier Oniscoïde revient au Chanoine Jaime de Gouveia Barreto, Professeur au Séminaire de Funchal, qui a récolté les premiers représentants de ce genre en 1935. Ils furent décrits, en 1936, par le Professeur Alceste Arcangeli <sup>(1)</sup>, et reçurent le nom d'*Atlantidium*. Une mission, subventionnée par le Centre National de la Recherche Scientifique, et dirigée par l'auteur de cette Note, a permis d'apporter quelque lumière sur la signification et la genèse de cet Oniscoïde.

2. Le genre *Atlantidium* est représenté, dans l'état actuel de nos connaissances, par trois espèces : *A. barreto* Arcangeli qui est propre aux forêts de Lauracées et d'Oléacées de l'île de Madère. Cette espèce paraît actuellement fort rare. Les exemplaires de la collection du Chanoine Barreto

ont été recueillis à la Fajã dos Vinhaticos et dans la région du Pico do Gabo. Notre mission en a récolté deux exemplaires, l'un à Rabaçal (H. Coiffait), l'autre au Pico Ruivo (P. Saltet). La seconde espèce, *A. secundum* Arcangeli, a été trouvée par le Chanoine Barreto dans l'Ilheu da Cevada (encore appelé Ilheu dos Desembarcadourous) qui prolonge, à l'est, la Ponta de São Lourenço. Quant à la troisième espèce, *A. mateui* Vandel (fig. B), elle est moins rare que les deux précédentes, puisque plus de 70 exemplaires ont été recueillis en quelques heures, par MM. Colas et Mateu, dans l'Ilheu Chão (l'île septentrionale de l'archipel des Desertas).



Ainsi, le genre *Atlantidium* nous apparaît représenté aujourd'hui par quelques espèces rélictées, réfugiées dans les grandes forêts de Lauracées et d'Oléacées de la région centrale de Madère, et dans les îles désertes de l'archipel madérien.

3. Arcangeli <sup>(1)</sup> avait tout d'abord classé le genre *Atlantidium* dans la famille des *Armadillidiidæ*; mais, prenant plus exactement conscience du caractère profondément original de cet Oniscoïde, il instituait, par la suite, une nouvelle famille d'Oniscoïdes, celle des *Atlantidiidæ* <sup>(2)</sup>.

4. L'archipel madérien (de même que les archipels canarien et açoréen) est dépourvu d'*Armadillidiidæ* autochtones. Les *Armadillidiidæ* que

l'on y rencontre et qui y sont parfois très communs (*Armadillidium vulgare* Latreille, *Eluma purpurascens* B.-L.), sont des espèces importées par l'Homme (donc postérieurement à 1425). Aussi, le genre *Atlantidium* a-t-il dû jouer, avant qu'il ne devienne une forme rélicté en suite des bouleversements apportés par l'homme, un rôle analogue à celui que remplit le genre *Armadillidium* dans la région méditerranéenne.

5. Les *Armadillidiidæ* dérivent des *Porcellionidæ*; cette filiation est suggérée par l'anatomie et par l'existence de formes intermédiaires entre les deux familles (*Eleoniscus*); elle est enfin confirmée par les études biométriques de Matsakis <sup>(3)</sup>.

Les *Atlantidiidæ* sont issus, eux aussi, des *Porcellionidæ*. Mais, leur origine peut être fixée avec beaucoup plus de précision que celle des *Armadillidiidæ*. En effet, *Atlantidium* se rattache étroitement aux *Porcellio* que l'on peut rassembler sous le nom de *groupe madérien*, en raison de leurs ressemblances morphologiques et de leur habitat limité au seul archipel madérien (*Porcellio maculipes* B.-L., *P. cataractæ* Vandel, *P. scitus* B.-L. et *P. atlantidium* Paulian de Félice). C'est de la dernière espèce qu'*Atlantidium* est le plus voisin. L'isopodologue ne peut manquer d'être fortement impressionné par le fait que les pléopodes sexuels mâles sont à peu près identiques chez *Porcellio atlantidium* et chez les représentants du genre *Atlantidium*, ainsi que le montrent les figures relatives aux exopodites de la première paire de pléopodes (fig. C, *Porcellio atlantidium*; fig. D, *Atlantidium mateui*). Ajoutons que d'autres similitudes rapprochent encore les deux types : *P. atlantidium* a la faculté de se reposer en arc de cercle, indubitable manifestation d'une tendance volvationnelle; la structure céphalique d'*Atlantidium* est très différente de celle d'*Armadillidium*, tandis qu'on peut la rattacher sans difficulté au type porcellionien; le telson d'*Atlantidium* ne diffère de celui de *Porcellio atlantidium* que par la brièveté de la région terminale.

Comme les *Porcellio* appartenant aux espèces précitées, de même que le genre *Atlantidium*, sont propres à l'archipel madérien, on doit en conclure que la transformation du premier type en le second s'est accomplie *entièrement sur le territoire madérien*, c'est-à-dire tout à fait indépendamment de l'évolution armadillidienne qui s'est déroulée dans le cadre méditerranéen.

6. Encore que l'évolution volvationnelle se soit effectuée indépendamment dans les deux familles des *Armadillidiidæ* et des *Atlantidiidæ*, elle a suivi des voies remarquablement parallèles. Le même allongement des protergites, la même convexité des tergites péréiaux, les mêmes dispositifs d'engrenage, la même étroitesse des pleurépimères et des néopleurons, la même forme d'uropode, se retrouvent dans les deux familles. La similitude est si grande qu'un *Atlantidium* privé de sa tête et de son

premier segment serait rangé sans hésitation dans le genre *Armadillidium*.

Le parallélisme que l'on relève dans les dispositions volvationnelles se retrouve d'ailleurs dans bien d'autres familles d'Isopodes. Qu'il nous suffise de rappeler que dans le seul sous-ordre des Oniscoïdes (des exemples analogues se retrouvent chez les formes aquatiques), on ne connaît pas moins de douze lignées différentes constituées en tout ou partie de types volvationnels : les *Tylidæ*, les *Buddelundiellidæ*, quelques *Oniscidæ* (*Armadilloniscus lindahli* Richardson), les *Tendosphæridæ*, les *Spelæoniscidæ*, certains *Cyclisticidæ* et Porcellionides quinquetrachéates (*Porcellium*), les *Armadillidiidæ*, les *Atlantidiidæ*, les *Actæciidæ*, beaucoup d'*Eubelidæ* et les *Armadillidæ*. Il est donc légitime d'affirmer que les transformations évolutives du type Oniscoïde — et, d'une façon générale, du type Isopode — tendent vers la réalisation de dispositifs volvationnels; et, d'en conclure que ces dispositions sont apparues en suite d'évolutions parallèles et orientées se déroulant dans des lignées distinctes. Les exemples d'évolutions parallèles sont d'ailleurs extrêmement fréquents dans le règne animal; et, c'est bien à tort que les tenants de la « théorie synthétique » ont voulu en nier l'existence, en suite d'une illégitime extension de la notion de mutation génétique au domaine de l'évolution.

7. L'une des différences essentielles qui distingue les genres *Atlantidium* et *Armadillidium* réside dans le mode volvationnel. Chez le premier, il appartient au type *exoantenné* (antennes se repliant à l'extérieur du corps, lors de l'enroulement), et dans le second, au type *endoantenné* (antennes se repliant à l'intérieur du corps, lors de la volvation). Le type *exoantenné* est d'une grande rareté; il n'est complètement réalisé que dans deux familles d'Oniscoïdes atrachéates, les *Tendosphæridæ* et les *Spelæoniscidæ* (<sup>4</sup>), et chez les *Atlantidiidæ* qui sont des Oniscoïdes pseudotrachéates. Cependant, la disposition que l'on observe chez *Atlantidium* représente une solution originale et inédite de la construction volvationnelle. Alors que chez les *Tendosphæridæ* (fig. 4) et les *Spelæoniscidæ*, le sillon antennaire intéresse la région *médiane* du vertex et se prolonge éventuellement sur le bord *antérieur* du premier péréionite, on observe, chez *Atlantidium* (fig. B), une orientation toute différente. Le sillon antennaire céphalique est franchement *latéral*. Il s'installe entre le lobe frontal médian et le lobe frontal latéral, entraînant ainsi, de façon très curieuse, l'œil au fond de la gouttière antennaire. En sorte que sur l'animal enroulé, l'œil est invisible, parce que recouvert par l'antenne (à la façon d'un homme qui se cache les yeux en rabattant les bras sur la figure). Le sillon céphalique se prolonge en une gouttière creusée sur le bord *latéral* du premier péréionite.

Ainsi, dans un cas comme dans l'autre, le sillon antennaire du premier péréionite prolonge la gouttière céphalique. Penser que l'exact ajustement de ces deux gouttières soit l'effet d'un hasard heureux est proprement



invraisemblable. Cette coaptation suggère l'existence, aussi bien dans le développement embryonnaire que dans l'évolution phylétique, d'une induction réglant le développement harmonieux des deux sillons, céphalique et péréial.

8. L'intérêt que présente le genre *Atlantidium* est d'ordre, non seulement morphologique et évolutif, mais encore biogéographique et paléogéographique. Il apparaît, en effet, bien invraisemblable que le déroulement d'évolutions aussi complexes que celles que nous venons d'évoquer, ait pu se dérouler dans le cadre étroit de l'archipel madérien. On est ainsi conduit à attribuer à ces îles, non point la qualité d'îles océaniques, mais la valeur d'un ancien continent englouti sous les eaux, à l'exception de ses plus hauts sommets. Cet effondrement est probablement contemporain des cassures qui ont accompagné la formation de l'Océan Atlantique.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Boll. Mus. Zool. Anat. Comp. Univ. Torino*, 43, n° 64, 1936, p. 219-254.

(<sup>2</sup>) *Boll. Ist. Mus. Zool. Univ. Torino*, 4, n° 3, 1954, p. 75-93.

(<sup>3</sup>) *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 584.

(<sup>4</sup>) *Bull. biol. Fr., Belg.*, 1948, p. 388-428.

M. **PAUL FOURMARIER**, Correspondant pour la Section de Géologie adresse en hommage à l'Académie l'ensemble de ses travaux sur la Schistosité.

### CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Flore générale de Belgique*, publiée sous la direction de WALTER ROBYNS. *Spermatophytes*, par ANDRÉ LAWALRÉE. *Saxifragaceæ*, par D. A. WEBB;

2° *Studies on the soil microfauna. I. The Moss inhabiting Nematodes and Rotifers*, by C. OVERGAARD;

3° Union minière du Haut-Katanga 1906-1956. *Évolution des techniques et des activités sociales*;

4° *Fra nationalmuseets Arbejdsmark* 1949 à 1956.



ALGÈBRE. — *Sur l'étude de la condition d'associativité des ensembles à loi de composition aléatoire.* Note (\*) de M. **GEORGES GOUREVITCH**, transmise par M. Georges Darmon.

La condition

$$(1) \quad P_{a_i} P_{a_j}^* = P_{a_j}^* P_{a_i} \quad (i, j = 1, 2, \dots, n)$$

nous incite à étudier l'associativité des ensembles  $E_n$  et par suite celle d'un groupoïde quelconque sous l'angle de la commutativité des matrices.

Un cas se prêtant à un examen relativement facile est celui où les spectres d'une au moins des matrices  $P_{a_i}$  et d'une au moins des matrices  $P_{a_i}^*$  sont composés de  $n$  racines caractéristiques *distinctes*. Toutes les matrices  $P_{a_i}$  et  $P_{a_i}^*$  ont alors le même carré des modes.

Soient  $\lambda_i^k$  ( $k = 1, 2, 3, \dots, n$ ) les racines caractéristiques de la matrice  $P_{a_i}$ . On voit facilement que ce sont également les racines caractéristiques des matrices  $P_{a_i}^*$ .

L'expression générale des éléments  $p_{ij}^k$  est alors donnée par

$$(2) \quad p_{ij}^k = \frac{\begin{vmatrix} & & \text{\scriptsize $k$-ième} \\ & & \text{\scriptsize colonne} \\ \lambda_1^1 & \dots & \overbrace{\lambda_i^1 \lambda_j^1} & \dots & \lambda_n^1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \lambda_1^n & \dots & \lambda_i^n \lambda_j^n & \dots & \lambda_n^n \end{vmatrix}}{|\Lambda|}$$

$|\Lambda|$  étant le déterminant d'éléments  $\lambda_i^k$  l'expression (2) est simplement la conséquence directe de la condition (1). Si l'on veut tenir compte du fait que  $\sum_k p_{ij}^k = 1$  on doit s'assurer qu'une colonne quelconque du déterminant  $|\Lambda|$  a ses termes tous égaux à 1.

Il est visible que dans le cas étudié la commutativité est vérifiée.

Si  $E_n$  est un groupoïde ordinaire, et que la règle de simplification est assurée, nous nous trouvons dans le cas banal des groupes cycliques.

Certains cas, encore particuliers, où toutes les matrices  $P_{a_i}$  ont le même carré de modes, mais où l'on suppose l'existence au moins d'un système de deux colonnes de modes pour lesquelles les racines caractéristiques de toutes les matrices  $P_{a_i}$  sont égales, ont été étudiés, et les expressions générales des symboles  $p_{ij}^k$  dégagées. Néanmoins une vue plus profonde de cette question est obtenue en cherchant la signification du symbole  $p_{ij}^k$  lui-même.

D'une manière générale, l'ensemble  $\mathcal{E}$  est un sous-ensemble d'un espace vectoriel dont les éléments sont des vecteurs  $\mathcal{U}$  de composantes.  $\Pi_{\mathcal{U}}^1, \Pi_{\mathcal{U}}^2, \dots, \Pi_{\mathcal{U}}^n$ ,  $\Pi_{\mathcal{U}}^i$  n'ayant plus le caractère d'une probabilité.

Dans un tel espace il est possible de définir une loi de composition interne multiplicative au moyen du symbole  $p_{ij}^k$ .

Le vecteur  $\mathcal{U} \cdot \mathcal{V}$  a par définition comme composantes les quantités

$$\Pi_{\mathcal{U}\mathcal{V}}^s, \Pi_{\mathcal{U}\mathcal{V}}^t, p_{st}^i \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Ce produit est évidemment distributif à gauche et à droite par rapport à l'addition. Il est associatif si, et si seulement la condition (1) est vérifiée.

Dans ce cas, l'ensemble des vecteurs  $\mathcal{U}$  a la structure d'un anneau.

Notons que le symbole  $p_{ij}^k$  a un caractère tensoriel, ce qui entraîne la conséquence suivante :

Si  $U$  est une matrice quelconque régulière, étant donné le système des  $n$  matrices  $P_{a_i}$  et des  $n$  matrices  $P_{a_i}^*$  satisfaisant à la condition (1), le système des  $n$  matrices  $Q_i$  et des  $n$  matrices  $Q_i^*$  d'éléments  $q_{ij}^k$  définis par les égalités

$$(3) \quad Q_i = u_i^k U P_{a_k} U^{-1} \quad (k = 1, 2, \dots, n)$$

satisfait également à la condition (1) ( $u_i^k$  étant les éléments de la matrice  $U$ ).

Les égalités (3) s'écrivent aussi

$$(4) \quad Q_i^* = U P_{a_i}^* U^{-1} \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Comme ces égalités traduisent simplement un changement de base dans l'espace vectoriel, on peut les inverser et exprimer les matrices  $P_{a_i}$  en fonction des matrices  $Q_i$  par l'intermédiaire de la matrice inverse  $U^{-1}$ .

Les éléments des matrices  $Q_i$  ne conservent pas les caractéristiques d'une probabilité que possèdent les éléments des matrices  $P_{a_i}$ .

En faisant parcourir à  $U$  la totalité des matrices régulières, on obtient un ensemble des systèmes de  $2n$  matrices  $Q_i, Q_i^*$ . Cet ensemble est fermé par rapport à l'opérateur  $U$ ; c'est-à-dire si l'on considère l'ensemble de  $2n$  matrices à partir d'un système particulier  $Q_i, Q_i^*$  calculé au moyen des relations (3) en faisant parcourir à  $U$  la totalité des matrices régulières un tel ensemble se confond avec le précédent.

Il est souhaitable, même au prix de la perte du caractère de probabilité, de trouver un système de  $2n$  matrices  $Q_i, Q_i^*$  suffisamment simplifié, de manière à pouvoir dégager le nombre minimum de relations entre les éléments pour que la condition (1) soit vérifiée.

Dans cette voie signalons le théorème suivant :

*Si parmi les  $n$  matrices  $P_{a_i}^*$  il en est une  $P_{a_i}^*$  qui possède une racine caractéristique multiple*

$$\lambda_{i_1}^1 = \lambda_{i_1}^2 = \dots = \lambda_{i_1}^f \quad (f < n)$$

*et que cette matrice soit diagonalisable par l'intermédiaire d'une matrice régulière  $U$ , le symbole obtenu à partir de la relation (3) est tel que*

$$(5) \quad q_{ik}^l = 0 \quad \text{si } k \leq f \text{ et } l > f \quad \text{ou si } k > f \text{ et } l \leq f \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

de plus, les matrices  $Q_l^*$  vérifient l'égalité

$$(6) \quad u_l^* Q_l^* = \Lambda_{i_l} \quad (l = 1, 2, \dots, n),$$

$\Lambda_{i_l}$  étant la matrice diagonale :

$$\begin{pmatrix} \lambda_{i_l}^1 & & & \\ & \lambda_{i_l}^2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \lambda_{i_l}^n \end{pmatrix}.$$

Comme conséquence de ce théorème, le cas où l'une des matrices  $P_{a_i}^*$  soit  $P_{a_{i_1}}^*$  n'a que des racines caractéristiques doubles différentes de zéro a été étudié. La condition (1) se réduit à

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} q_{ij}^{k_1} q_{k_1 l}^{k_2} + q_{ij}^{k_1+1} q_{k_1+1 l}^{k_2} = q_{j l}^{k_1'} q_{i k_1'}^{k_2'} + q_{j l}^{k_1'+1} q_{i k_1'+1}^{k_2'} \\ (i = 1, 2, \dots, 2N), \\ [k_1 = 2m - 1; j = 2m - 1, 2m (m = 1, 2, \dots, N)], \\ [l = 2m' - 1, 2m', t = 2m' - 1, 2m', k_1' = 2m' - 1 (m' = 1, 2, \dots, N)], \end{array} \right.$$

notation non tensorielle.

Résumons les résultats obtenus : si  $q_{2m'-1, 2m'-1}^{2m'}$  ou  $q_{2m'-1, 2m'}^{2m'-1}$  est différent de zéro : on obtient

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} q_{2m'2m'-1}^{2m'} = q_{2m'-1, 2m'}^{2m'}, \\ q_{2m'2m'-1}^{2m'-1} = q_{2m'-1, 2m'}^{2m'-1}, \end{array} \right.$$

$$(9) \quad q_{2m'2m'}^{2m'-1} q_{2m'-1, 2m'-1}^{2m'} = q_{2m'-1, 2m'}^{2m'} q_{2m'-1, 2m'}^{2m'-1},$$

$$(10) \quad q_{il}^t = 0 \quad (i \neq 2m', 2m' - 1).$$

Il y a donc commutativité entre ces éléments.

Si  $q_{2m'-1, 2m'-1}^{2m'} = q_{2m'-1, 2m'}^{2m'-1} = 0$ , les éléments  $q_{il}^t$  sont en général différents de zéro, et ne commutent pas.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(1) *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 614.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Propriétés  $m$  fois continûment dérivables des ensembles fermés*. Note (\*) de M. **GEORGES GLAESER**, transmise par M. Jacques Hadamard.

Cette Note fait suite à la Note (1). On définit ici le *paratingent linéarisé d'ordre  $m$*  d'un ensemble fermé de  $R^n$ . Cette notion de géométrie infinitésimale directe est adaptée à l'étude des fonctions  $m$  fois continûment dérivables.

1. LE PARATINGENT LINÉARISÉ D'ORDRE  $m$ . — Soit  $K$  un pavé compact de  $R^n$ , et  $F$  un fermé contenu dans  $K$ .

*Définition.* — Une immersion locale d'ordre  $m$  de  $F$ , au point  $A \in F$ , est une variété  $m$  fois continûment dérivable située dans  $R^n$ , et contenant un voisinage de  $A$  (relativement à  $F$ ).

PROPOSITION I. — *L'intersection des variétés linéaires tangentes en  $A$ , à toutes les immersions locales d'ordre  $m$  de  $F$ , en  $A$ , est identique à la variété linéaire tangente commune à toutes les immersions locales de dimension minimale. Cette variété linéaire tangente commune s'appelle le paratingent linéarisé d'ordre  $m$ , au point  $A$  de  $F$  [en abrégé  $\text{ptgl}^m(A)$ ].*

En faisant correspondre à chaque point  $A \in F$ , son  $\text{ptgl}^m(A)$ , on obtient un champ d'éléments de contact possédant la *semi-continuité supérieure d'inclusion*. On a  $\text{ptgl}^{m+1}(A) \supset \text{ptgl}^m(A)$ , en chaque point  $A \in F$ .

En identifiant à chaque vecteur lié de support  $A$  une dérivation définie sur l'algèbre  $\mathcal{O}^m(K)$ , on peut aussi définir le  $\text{ptgl}^m(A)$  comme l'ensemble des distributions d'ordre 1, de support  $A$ , et orthogonales dans  $(\mathcal{O}^m(K))'$  à l'ensemble des fonctions  $\in \mathcal{O}^m(K)$  qui sont constantes sur  $F$ .

2. ÉTUDE DU  $\text{PTGL}^1$ . — Le  $\text{ptgl}^1$  peut se construire directement à partir du paratingent ( $\text{ptg}$ ) de  $G$ . Bouligand <sup>(2)</sup>.

PROPOSITION II. — *Le  $\text{ptgl}^1$  est identique au plus petit champ d'éléments de contact possédant la semi-continuité supérieure d'inclusion, et contenant en chaque point  $A \in F$  le  $\text{ptgl}$  de  $F$ .*

Étant donné un champ de gerbes de droites défini sur  $F$  (c'est-à-dire une application de  $F$  dans l'ensemble des parties fermées de l'espace des droites homogènes de l'espace  $R^n$ ), on peut lui appliquer les deux opérations suivantes :

a. L'opération  $L$  qui substitue en chaque point  $A$ , à la gerbe  $G(A)$ , le sous-espace vectoriel  $LG(A)$  de  $R^n$ , engendré par  $G(A)$  (linéarisation).

b. L'opération  $\lim \sup$  (régularisation semi-continue supérieure par inclusion), qui substitue à un champ de gerbes de droites le plus petit champ de gerbes de droites, possédant la semi-continuité supérieure d'inclusion, qui le contienne.

THÉORÈME I. — *Partant du champ de gerbes de droites constitué par le  $\text{ptg}$  de  $F$  on obtient le  $\text{ptgl}^1$ , en itérant 2  $n$  fois au plus l'opération  $\lim \sup L$ .*

Remarque. — On peut construire dans  $R^3$  un ensemble parfait  $F$  totalement discontinu admettant en chaque point un paratingent constitué par une ou deux droites. Mais le champ  $L(\text{ptg})$  varie sur  $F$  de telle sorte que  $\text{ptgl}^1$  est partout à trois dimensions.

La démonstration du théorème I s'appuie sur la proposition suivante :

PROPOSITION III. — *La fonction numérique  $M \rightarrow \dim L(\text{ptg}(M))$  définie sur  $F$ , et égale en chaque point de  $F$  à la dimension de  $L(\text{ptg})$  est semi-continue inférieurement en tous les points d'un ensemble résiduel de  $F$ .*

3. APPLICATION A L'ÉTUDE DES ALGÈBRES DE WHITNEY [cf. (1)]. — THÉORÈME II. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'une algèbre de Whitney  $W^m(F)$  soit semi-simple est qu'en chaque point  $A \in F$  la dimension du  $\text{ptgl}^1$  soit égale à  $n$ .*

On notera que c'est le  $\text{ptgl}^1$  (et non le  $\text{ptgl}^m$ ) qui intervient dans ce théorème.

Par contre, lorsqu'on passe au cas indéfiniment dérivable [avec une définition évidente pour  $W^\infty(F)$  et  $\text{ptgl}^\infty$ ], on a la

PROPOSITION IV. — *La condition nécessaire et suffisante pour que l'algèbre  $W^\infty(F)$  soit semi-simple est que le  $\text{ptgl}^\infty$  soit partout de dimension  $n$ .*

Il résulte immédiatement de la démonstration du théorème du prolongement de Whitney, que dans  $\mathcal{O}^m(K)$ , tout idéal  $J^m(F)$  (idéal des fonctions qui s'annulent ainsi que toutes leurs dérivées partielles d'ordre total  $\leq m$ ) possède un *supplémentaire topologique*. Par contre

PROPOSITION V. — *Si  $F \neq K$ , l'idéal  $J^m(F)$  ne possède pas de supplémentaire topologique qui soit une sous-algèbre de  $\mathcal{O}^m(K)$ .*

THÉORÈME III. — *La condition nécessaire et suffisante pour que  $W^m(F)$  soit somme directe topologique de son radical et d'une sous-algèbre est qu'en chaque point  $A$  de  $F$  le  $\text{ptgl}^m$  et le  $\text{ptgl}^1$  coïncident, et que la fonction numérique  $M \rightarrow \dim \text{ptgl}^1(M)$  soit continue sur  $F$ .*

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(1) G. GLAESER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 617.

(2) *Introduction à la Géométrie infinitésimale*, Vuibert, 1932.

RADIOASTRONOMIE. — *Étude de la scintillation du Soleil observée avec plusieurs antennes sur la longueur d'onde de 3,2 cm.* Note (\*) de MM. ILYA KAZÈS et JEAN-LOUIS STEINBERG, présentée par M. André Danjon.

Des mesures de scintillation faites avec trois récepteurs placés à des distances variables ont permis de préciser la dimension moyenne (170 m) des ombres portées sur le sol et de comparer leur vitesse à celle du vent à l'altitude de la tropopause.

1. *Comparaison des enregistrements simultanés.* — En comparant des enregistrements du rayonnement solaire (1) recueillis simultanément avec deux et parfois trois radiomètres disposés sur le terrain de la Station de Nançay à des distances variables les uns des autres, nous avons constaté que deux enregistrements, obtenus avec deux antennes situées à une distance inférieure à une centaine de mètres, présentaient des fluctuations d'intensité pratiquement superposables; au contraire, d'une façon assez générale, la ressemblance entre les fluctuations cesse d'exister au-delà d'une distance de 200 m environ entre antennes : cette distance  $D$  étant mesurée sur une direction perpendiculaire à la direction commune de visée.

Ces observations montrent de façon certaine que les scintillations observées

ne sont pas d'origine solaire et que les mêmes variations d'amplitude ne sont observables au sol qu'en des « zones d'ombre » dont les dimensions moyennes n'excèdent pas quelques centaines de mètres, du moins dans la direction perpendiculaire à la ligne de visée.

Pour comparer de façon quantitative deux enregistrements et préciser les dimensions des ombres portées, il faudrait déterminer les fonctions de cross-corrélation entre les deux enregistrements. Malheureusement, le calcul du coefficient de corrélation se heurte à de graves difficultés qui tiennent essentiellement au fait que les enregistrements ne sont pas stationnaires : nous avons vu, en effet <sup>(1)</sup>, que l'amplitude moyenne et la pseudo-période des scintillations variaient en fonction de la distance zénithale.

Toutefois, on peut généralement trouver sur tout enregistrement des régions qui correspondent à des distances zénithales qui sont à la fois assez grandes ( $z > 80^\circ$ ) pour que les scintillations soient nettement visibles et assez faibles ( $z < 85^\circ$ ) pour que l'enregistrement puisse être considéré comme stationnaire. Ces portions d'enregistrement durent une demi-heure environ et permettent un calcul du coefficient de corrélation significatif pour des fluctuations dont la pseudo-période est de l'ordre d'une fraction de minute.

On a indiqué (*fig. 1*) les valeurs du coefficient de cross-corrélation  $\rho(D)$  correspondant à deux enregistrements simultanés en fonction de la distance  $D$  définie plus haut entre antennes réceptrices. Les valeurs calculées satisfont sensiblement à la formule  $\rho = e^{-(D/170)^2}$  qui indique une dimension moyenne des ombres de l'ordre de 170 m.

2. *Déplacement des ombres portées.* — Il arrive souvent que les deux enregistrements obtenus simultanément avec deux antennes peu éloignées présentent des fluctuations semblables mais décalées systématiquement d'une fraction de minute l'une par rapport à l'autre. Le cross-corrélogramme obtenu dans ce cas présente l'aspect indiqué (*fig. 2*) où l'on a porté en ordonnées les valeurs des coefficients de corrélation calculés à partir de deux enregistrements décalés l'un par rapport à l'autre de l'intervalle de temps  $\tau$  indiqué en abscisses.

De tels décalages montrent l'existence de déplacements des ombres portées au sol ; ils permettent d'estimer l'ordre de grandeur des vitesses des mouvements projetées sur la direction perpendiculaire à la ligne de visée. Il faut noter cependant que la méthode d'enregistrement utilisée dans nos expériences ne nous permet pas d'apprécier des décalages inférieurs à 3 s (1 mm sur l'enregistrement), ce qui limite la vitesse maxima mesurable à  $(D/3)$  m/s.

Il arrive que des enregistrements obtenus avec deux antennes peu éloignées ne se prêtent pas à des mesures de décalage en raison de l'amplitude insuffisante des scintillations ou de leur allure dissemblable. Sur 45 enregistrements susceptibles de se prêter à des mesures de vitesses, 21 indiquent des vitesses inférieures à 25 m/s et 9 des vitesses non mesurables, 15 présentent des décalages qui changent de sens au cours de l'observation.

3. *Origine des scintillations.* — L'ensemble des observations que nous avons décrites dans cette Note et dans une Note précédente <sup>(1)</sup> s'apparente beaucoup aux observations similaires de la scintillation de la lumière des étoiles. Comme celles-ci, elles n'apportent cependant que des informations indirectes sur l'altitude des irrégularités elles-mêmes <sup>(2)</sup>.

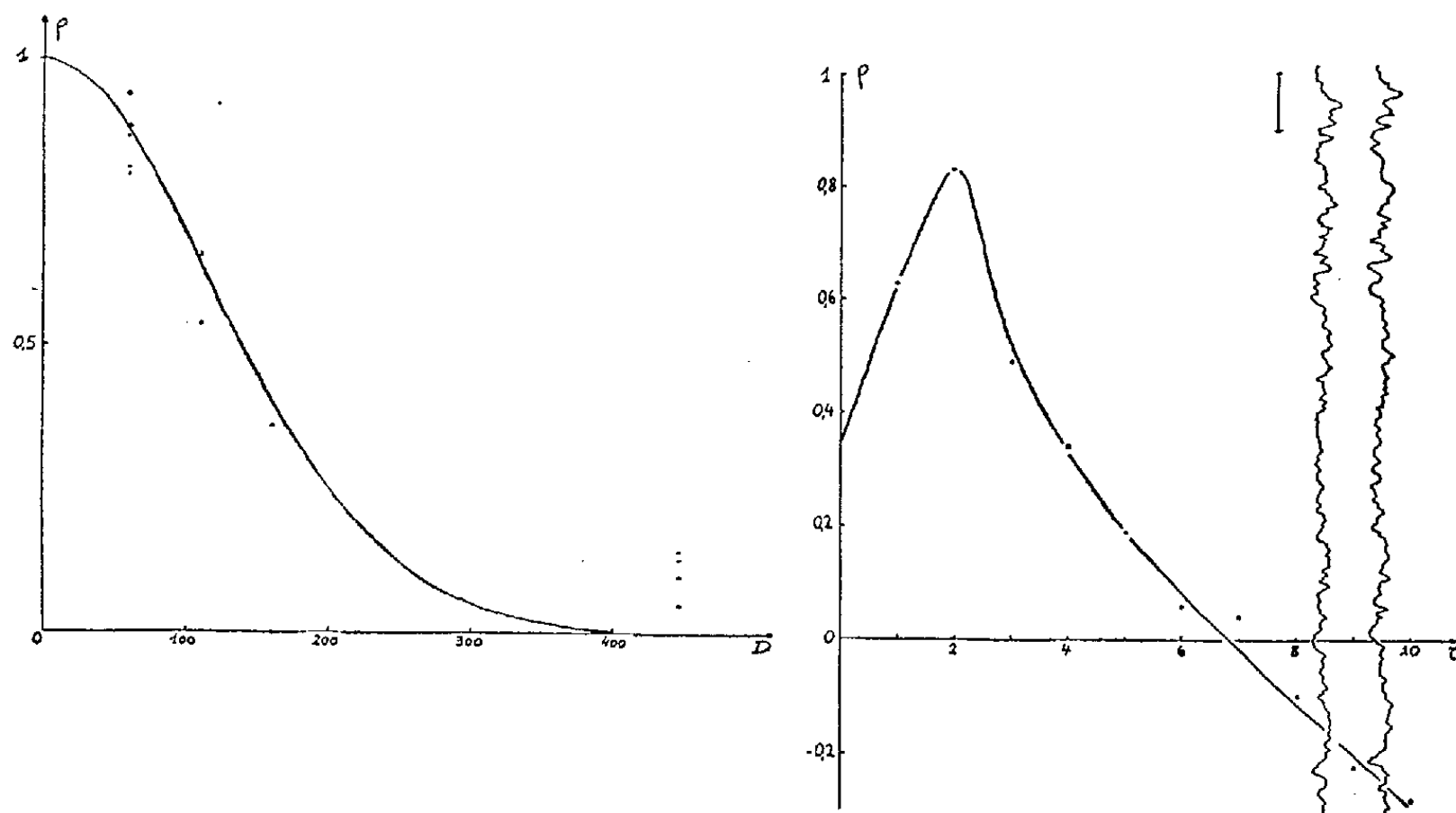


Fig. 1. — Ordonnées : coefficient de cross-corrélation.

Abscisses : Distance  $D$  mesurée sur la perpendiculaire à la ligne de visée, en mètres.

En trait plein, la courbe  $\rho = e^{-(D/170)^2}$ .

Fig. 2. — Cross-corrélogramme pour le 21 septembre 1956. Distance 60 m. Direction Nord-Sud. Site environ 20°. Segment vertical : 1 mn  $\tau = 1 = 6$  s.

On peut espérer connaître l'altitude des inhomogénéités de l'atmosphère en comparant les vents déduits des mouvements au sol aux mesures directes du vent en altitude. A cet effet, nous avons utilisé les sondages météorologiques

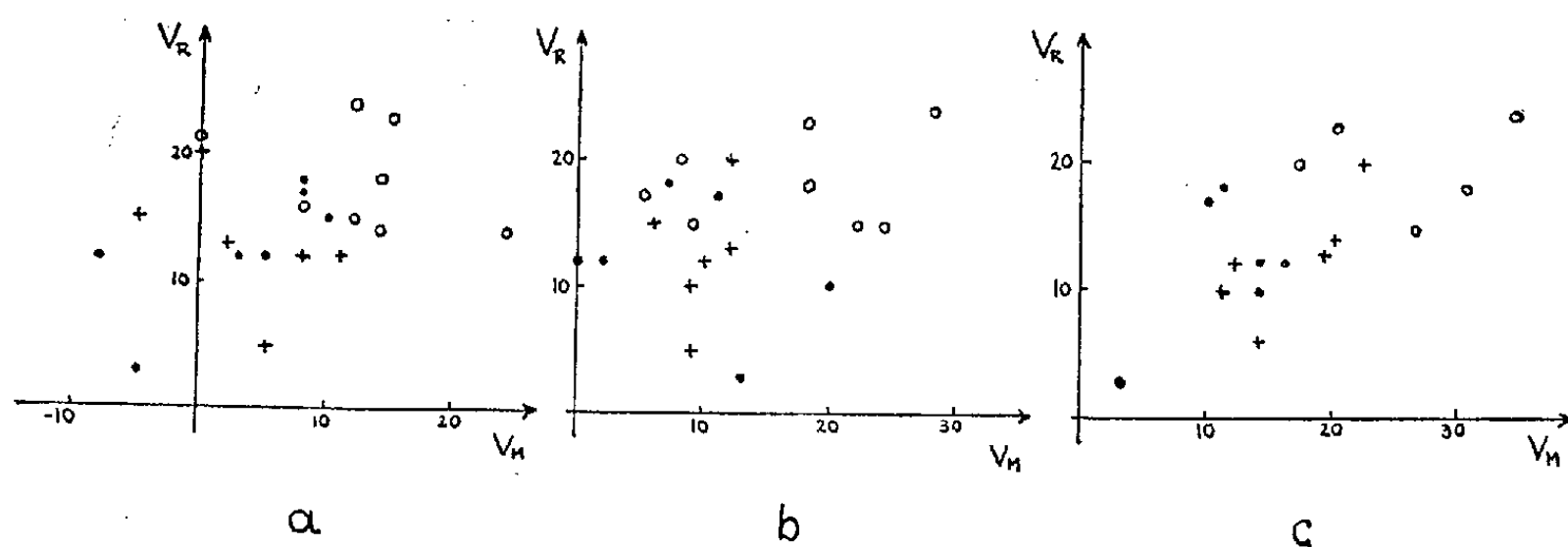


Fig. 3. —  $V_R$ , vitesse mesurée (en m/s).  $V_M$ , vitesse des vents donnée par les sondages météorologiques (en m/s).

a. Altitude de 500 à 1500 m; b. Altitude de 5000 à 6000 m; c. Altitude de la tropopause.

○ : vents mesurés sur la direction N-O-S-E.

● : vents mesurés sur la direction N-S.

+ : vents mesurés sur la direction S-N.

de la Station de Trappes située à 200 km de la Station de Nançay. La meilleure relation indiquée sur la figure 3 a été trouvée en comparant la *composante du vent mesurée à Nançay* avec la composante correspondante du sondage météorologique à l'altitude de la tropopause. Nous n'avons pas tenu compte, dans cette comparaison, du mouvement diurne qui introduit, aux altitudes considérées, une composante de vitesse comparable aux incertitudes des données.

Il est assez remarquable que malgré l'éloignement des stations et les écarts de plusieurs heures qui existent entre les observations météorologiques et radioélectriques, *on observe toujours des vents de même sens*. Ce résultat nous paraît significatif; il s'accorde avec les résultats obtenus lors des observations effectuées sur deux longueurs d'onde <sup>(1)</sup> pour indiquer que les scintillations sont très vraisemblablement produites dans la basse atmosphère à une altitude voisine des irrégularités responsables des scintillations optiques <sup>(2)</sup>.

(\*) Séance du 5 août 1957.

<sup>(1)</sup> I. KAZÈS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 636.

<sup>(2)</sup> P. BARNHART, in *Investigations of stellar scintillation and the behavior of telescopic images*, Ohio State University, Research Fondation R. F. Project, 635; final report, déc. 1956, p. 84, chap. 7.

(Observatoire de Paris.)

PHYSIQUE DES COMÈTES. — *Magnitudes et variations spectrales de la comète Arend-Roland 1956 h*. Note (\*) de MM. **HENRI GRENAT**, **JEAN FRALEUX** et M<sup>me</sup> **RENÉE HERMAN**, transmise par M. André Danjon.

Les magnitudes de la comète 1956 h sont estimées sur des photographies prises, du 21 avril au 9 juin, sur film à grain fin, à l'aide d'un prisme-objectif (30°, F = 7 cm, F/D = 0,7). On donne également quelques indications sur les variations d'intensité des bandes de C<sub>2</sub>. On signale également la forte intensité de la queue en lumière rouge et jaune.

La comète 1956 h a été photographiée à l'Observatoire de Meudon, du 21 avril au 9 juin 1957, à l'aide d'un prisme-objectif de distance focale F = 7 cm et d'ouverture relative F/D = 0,7 (prisme en crown de 30°). Ce dispositif permet d'obtenir des photographies de spectres en un temps très court.

On a utilisé du « Microfilm » Lumière jusqu'au 30 mai et du « Microfile » Kodak jusqu'au 9 juin.

Les photographies ont été prises sans filtre jusqu'au 3 mai, avec un filtre ultraviolet jusqu'au 23 mai, ensuite, avec un filtre jaune, afin de diminuer l'effet de la diffusion par la basse atmosphère, importante dans la direction de la comète.



L'observation a été faite de façon continue. Les durées d'exposition ont été de 4 à 64 s du 21 au 27 avril; de 16 à 128 s du 28 avril au 23 mai; de 1 à 10 mn du 24 au 30 mai et de 2 à 5 mn jusqu'au 9 juin.

Les clichés ainsi obtenus sont nombreux et leur examen détaillé assez long. Nous nous proposons de donner ici simplement les premiers résultats relatifs aux magnitudes. La tête de la comète se présente comme un petit spectre, de longueur totale 0,5 mm (ne différant pas sensiblement de celui donné par une étoile), surmonté de la queue, généralement de grande étendue.

La magnitude  $m$ , estimée par comparaison avec les étoiles du champ qui est de 7° environ ( $\sim 3^\circ$  de netteté), concerne, en réalité, la partie rouge-vert (6 300-5 000 Å) du spectre de la tête. On a cherché, dans le champ, des étoiles assez rapprochées de la comète, ayant un type spectral voisin de celui du Soleil. Cela s'est avéré difficile sur les premiers clichés, ce qui rend douteuses les déterminations correspondantes. Le résultat de cet examen figure dans le tableau suivant :

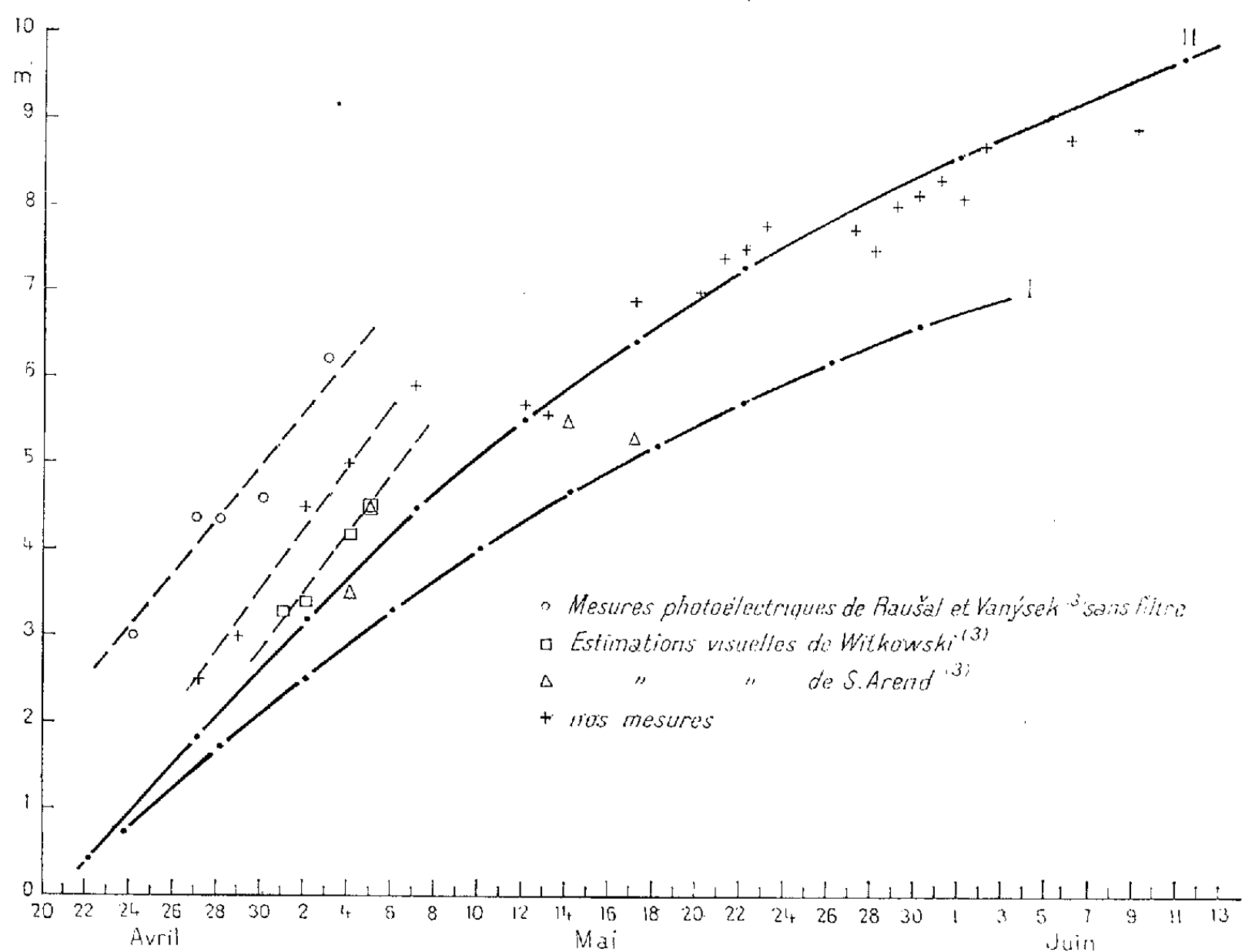
Date.	$m$ .	Remarques.	Date.	$m$ .	Remarques.
27 avril.....	(2,5)	Médiocre	22 mai.....	7,5	—
29 ».....	(3,0)	»	23 ».....	7,8	Écran jaune
1 mai.....	(—)	—	27 ».....	7,7	—
2 ».....	(4,5)	—	28 ».....	(7,5)	—
4 ».....	(5,0)	—	29 ».....	8,0	—
7 ».....	(5,9)	Écran ultraviolet	30 ».....	8,1	—
12 ».....	(5,7)	—	31 ».....	8,3	—
13 ».....	(5,6)	—	1 juin.....	8,1	—
17 ».....	6,9	—	2 ».....	8,7	—
20 ».....	7,0	—	6 ».....	(8,8)	—
21 ».....	7,4	—	9 ».....	8,9	—

En général, les dates sont très proches de 0 h du jour indiqué. Le 1<sup>er</sup> mai, il n'y avait pas d'étoiles de comparaison dans le champ. Le 12 mai et le 6 juin, l'évaluation est rendue difficile par la présence d'une étoile voisine.

Sur le graphique ci-contre, nous avons porté, en même temps que nos évaluations (+), les magnitudes calculées par R. Candy <sup>(1)</sup> (courbe I) et par R. Bouigue, P. Broglia, A. et D. Delsemme et F. Lenouvel <sup>(2)</sup> (courbe II) ainsi que les estimations ou mesures déjà publiées.

Comme on le voit, les points sont assez dispersés. Néanmoins, les résultats de Raušal et V. Vanýsek, de J. Witkowski et les nôtres suivent, entre le 24 avril et le 2 mai, des courbes sensiblement parallèles, indiquant une chute rapide d'éclat. Celle-ci paraît avoir lieu en même temps qu'une intensification de l'émission des bandes moléculaires, en particulier de C<sub>2</sub>. En effet, nos clichés montrent avec netteté la variation de ces bandes qui constituent la partie la plus importante du spectre moléculaire visible :

le 26 avril, les bandes de Swan sont faibles dans le spectre de la tête (le rouge est beaucoup plus intense que le vert), elles ont un peu augmenté le 28 avril (égalité entre le rouge et le vert) mais, le 30 avril et surtout le 1<sup>er</sup> mai, elles ont pris une très grande importance (le rouge est nettement plus faible que le vert). Après le 7 mai, leur intensité relative diminue graduellement, ce qui est confirmé par des spectres à plus grande dispersion, pris à l'Observatoire de Haute-Provence, dont l'étude est en cours.



En réalité, il semble qu'il y ait un déplacement de l'intensité des bandes de Swan dans la comète : plus faibles dans la tête au mois d'avril, elles s'étendent loin dans la queue. Cette extension dans la queue diminue en même temps que l'émission dans la tête augmente. La variation d'intensité relative des bandes de Swan dans la tête de la comète est confirmée par les mesures photoélectriques de Raušal et Vanýsek; en effet, le 28 avril, l'éclat est le même sans filtre ( $\lambda_{\text{eff}} 487 \text{ m}\mu$ ) et avec filtre ( $\lambda_{\text{eff}} 551 \text{ m}\mu$ ), alors que, le 3 mai, la comète est plus brillante sans filtre qu'avec filtre. En ce qui concerne la queue, la comparaison n'est plus possible, leurs mesures concernant une région plus éloignée de la tête que celle que nous considérons.

Nous signalerons seulement, à titre d'indication, que la queue présente une grande intensité dans la région rouge du spectre (6 500-6 000 Å).

Toutefois, dès les premiers jours de mai, l'intensité relative de la partie bleue-violette du spectre de la queue augmente notablement. Le 29 avril, on observe des filaments dans le violet qui semblent correspondre aux bandes les plus intenses de  $\text{CO}^+$ . Quant au jet secondaire, il a, sur certains clichés, une plus faible proportion de rouge que la queue principale. L'examen complet de ces photographies, en ce qui concerne la queue de la comète, sera fait ultérieurement.

(\*) Séance du 5 août 1957.

(<sup>1</sup>) Circulaire n° 1585 du 20 février 1957 du Bureau Central des Télégrammes Astronomiques de l'U. A. I., Copenhague.

(<sup>2</sup>) Circulaire n° 1588 du 6 mars 1957 du Bureau Central des Télégrammes Astronomiques de l'U. A. I., Copenhague.

(<sup>3</sup>) Circulaires n°s 1599 et 1600 du 24 mai 1957 du Bureau Central des Télégrammes Astronomiques de l'U. A. I., Copenhague.

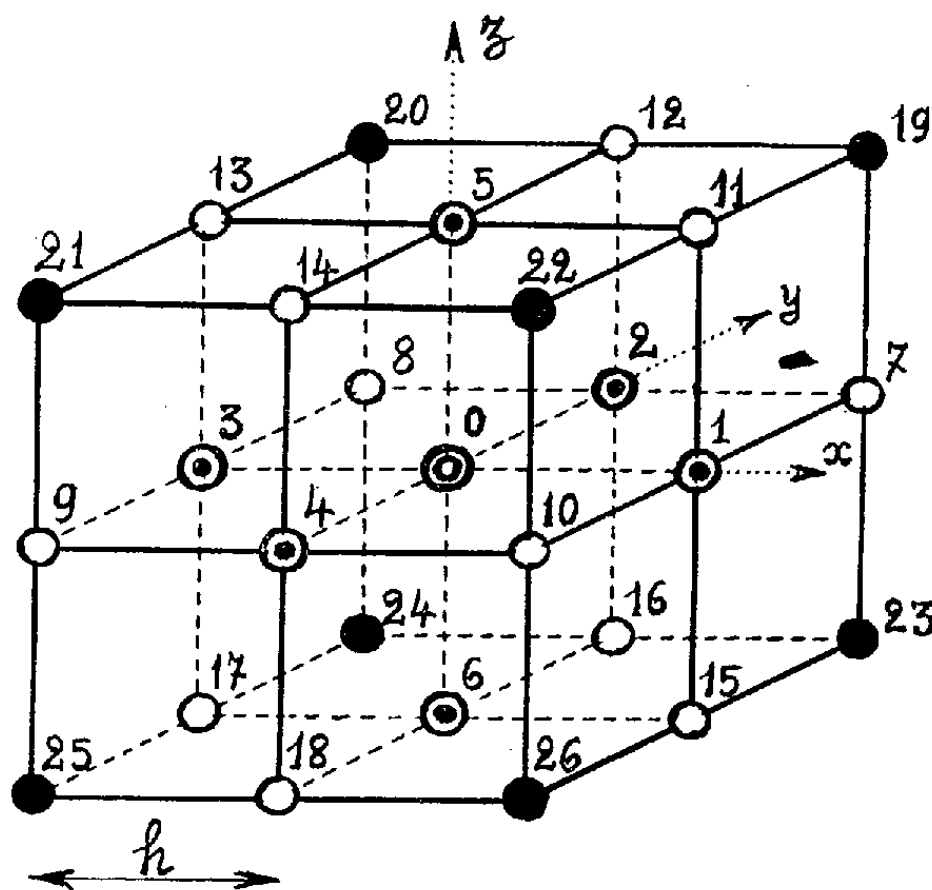
PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *L'approximation du sixième ordre dans le calcul numérique des solutions de l'équation de Poisson à trois variables.*

Note (\*) de M. ÉMILE DURAND, présentée par M. Louis de Broglie.

Il s'agit de l'équation aux dérivées partielles

$$(1) \quad [\partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2] \psi = f(x, y, z) \quad \text{ou} \quad \psi_{xx}^{(2)} + \psi_{yy}^{(2)} + \psi_{zz}^{(2)} = f.$$

Quand on cherche la solution numérique d'un problème de conditions aux limites pour cette équation, on est conduit à considérer un réseau de



points à mailles cubiques du type de celles que l'on trouve dans la figure 1. Le nombre des points du domaine étudié est rapidement croissant quand les

dimensions de la maille diminuent et la convergence du processus itératif devient insuffisante, même quand on emploie des machines à calculer électroniques opérant sur un programme déterminé. Pour ces problèmes spatiaux plus encore que pour les problèmes à deux variables, il est nécessaire d'utiliser une formule aux différences finies très précise représentant l'équation (1). Nous allons montrer qu'à l'approximation du sixième ordre, on peut obtenir une formule faisant intervenir les 26 points voisins du point zéro.

Pour cela partons du développement en série de Taylor de la fonction  $\psi(x, y, z)$  en un point P voisin du point zéro, soit

$$(2) \quad \psi(\mathbf{P}) = \psi(0) + \sum_{n=1}^6 \frac{1}{n!} [(x-x_0)\partial_x + (y-y_0)\partial_y + (z-z_0)\partial_z]^n \psi.$$

Les dérivées de  $\psi$  sont toutes prises au point zéro. On écrit cette équation (2) pour les 26 points de la figure 1 qui se divisent en trois groupes : Les six points qui sont à une distance  $h$  du point zéro ; les 12 points qui sont à une distance  $h\sqrt{2}$  ; les huit points qui sont à une distance  $h\sqrt{3}$ . Les valeurs de  $x-x_0$ ,  $y-y_0$ ,  $z-z_0$  correspondant à ces points sont indiquées sur le tableau ci-après :

[illegible]

En additionnant les valeurs de  $\psi_i$  correspondant à ces trois groupes de points on élimine la plupart des dérivées et pour écrire plus simplement les résultats, nous poserons

$$(3) \quad \begin{cases} \psi_{\sigma_1^2}^{(k)} + \psi_{\sigma_1^2}^{(k)} + \psi_{\sigma_1^2}^{(k)} = A_1, \\ \psi_{\sigma_2^2}^{(k)} + \psi_{\sigma_2^2}^{(k)} + \psi_{\sigma_2^2}^{(k)} = B_1; \end{cases}$$

$$(4) \quad \begin{cases} \psi_{\alpha}^{(6)} + \psi_{\beta}^{(6)} + \psi_{\gamma}^{(6)} = A_6, \\ \psi_{\alpha^2\beta}^{(6)} + \psi_{\alpha\beta^2}^{(6)} + \psi_{\alpha^2\gamma}^{(6)} + \psi_{\alpha\gamma^2}^{(6)} + \psi_{\beta^2\gamma}^{(6)} + \psi_{\beta\gamma^2}^{(6)} = B_6, \\ \psi_{\alpha^2\beta^2\gamma}^{(6)} = C_6. \end{cases}$$

On obtient alors les trois expressions

$$(5) \quad \psi_1 + \psi_2 + \dots + \psi_6 = 6\psi_0 + h^2 f + \frac{h^4}{12} A_4 + \frac{h^6}{360} A_6,$$

$$(6) \quad \psi_7 + \psi_8 + \dots + \psi_{18} = 12\psi_0 + 4h^2 f + \frac{h^4}{3} (A_4 + 3B_4) + \frac{h^6}{90} \left( A_6 + \frac{15}{2} B_6 \right),$$

$$(7) \quad \psi_{19} + \psi_{20} + \dots + \psi_{26} = 8\psi_0 + 4h^2 f + \frac{h^4}{3} (A_4 + 6B_4) + \frac{h^6}{90} (A_6 + 15B_6 + 90C_6).$$

Les coefficients  $A_4$ ,  $B_4$ ,  $A_6$ ,  $B_6$ ,  $C_6$  ne sont pas indépendants. En prenant en effet les dérivées secondes de (1) respectivement par rapport à  $x^2$ ,  $y^2$ ,  $z^2$  et en les additionnant, on obtient la relation

$$A_4 + 2B_4 = \Delta f \quad (\Delta \text{ est le laplacien}).$$

De même, en prenant les dérivées quatrièmes de (1) respectivement par rapport à  $x^4$ ,  $y^4$ ,  $z^4$ ,  $x^2 y^2$ ,  $x^2 z^2$ ,  $y^2 z^2$  et en les combinant linéairement de manière convenable, on obtient les expressions

$$(9) \quad A_6 + B_6 = f_{x^4}^{(4)} + f_{y^4}^{(4)} + f_{z^4}^{(4)} = a_4,$$

$$(10) \quad 3C_6 + B_6 = f_{x^2 y^2}^{(4)} + f_{x^2 z^2}^{(4)} + f_{y^2 z^2}^{(4)} = b_4.$$

Nous introduisons ainsi les deux coefficients  $a_4$  et  $b_4$  qui font intervenir les dérivées quatrièmes de la fonction donnée  $f(x, y, z)$ .

En éliminant les cinq coefficients  $A_4$ ,  $B_4$ ,  $A_6$ ,  $B_6$ ,  $C_6$  entre les six équations (5), (6), (7), (8), (9), (10), on obtient l'équation cherchée

$$(11) \quad 128\psi_0 = 14 \sum_{i=1}^6 \psi_i + 3 \sum_{i=7}^{18} \psi_i + \sum_{i=19}^{26} \psi_i - 30h^2 f - \frac{15}{6} h^4 \Delta f - \frac{h^6}{12} (a_4 + 4b_4).$$

Si l'on égale les valeurs de  $\psi$  aux trois points qui sont sur une même droite parallèle à l'axe des  $z$  et après division par le coefficient 5 des deux membres, la formule (11) redonne la formule des systèmes plans (<sup>1</sup>).

A l'approximation du second ordre les formules (5), (6), (7) donnent trois expressions distinctes pour l'équation de Poisson en termes finis, soit

$$(12) \quad 6\psi_0 = [\psi_1 + \psi_2 + \dots + \psi_6] - h^2 f,$$

$$(13) \quad 12\psi_0 = [\psi_7 + \psi_8 + \dots + \psi_{18}] - 4h^2 f,$$

$$(14) \quad 8\psi_0 = [\psi_{19} + \psi_{20} + \dots + \psi_{26}] - 4h^2 f.$$

De ces trois formules c'est la première qui est de beaucoup la meilleure à cause de la proximité, des points considérés, du point zéro. Il suffit d'ailleurs de voir les poids avec lesquels interviennent ces trois types de sommes dans la formule (11).

Si l'on se limite à l'approximation du quatrième ordre dans les formules (5), (6), (7), on peut éliminer  $A_4$  et  $B_4$  entre deux de ces trois équations et la rela-

tion (8), ce qui donne encore trois types de formules pour l'expression de l'équation de Poisson, soit

$$(15) \quad 24\psi_0 = 2 \sum_{i=1}^6 \psi_i + \sum_{i=7}^{18} \psi_i - 6h^2 f - \frac{h^4}{2} \Delta f,$$

$$(16) \quad 56\psi_0 = 8 \sum_{i=1}^6 \psi_i + \sum_{i=19}^{26} \psi_i - 12h^2 f - h^4 \Delta f,$$

$$(17) \quad 40\psi_0 = 4 \sum_{i=7}^{18} \psi_i - \sum_{i=19}^{26} \psi_i - 12h^2 f - h^4 \Delta f.$$

(\*) Séance du 5 août 1957.

(<sup>1</sup>) Voir É. DURAND, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson et C<sup>ie</sup>, Paris, 1953, p. 437.

ACOUSTIQUE. — *Sur la caisse sonore, l'âme et le chevalet du violoncelle.*

Note (\*) de M. **BENJAMIN BLADIER**, transmise par M. Jean Cabannes.

On a étudié dans une chambre sourde les caisses de quatre violoncelles au moyen d'un excitateur électrodynamique disposé sur la table d'harmonie puis sur le chevalet. Un générateur à fréquence variable (0 à 20 000 Hz) fournit à l'excitateur un courant sinusoïdal dont l'intensité est maintenue constante en fonction de la fréquence. Du fait de la résonance de l'excitateur, les mesures sont faussées de 5 à 15 dB entre 7 000 et 9 500 Hz, mais cette perturbation n'interviendra pas pour les résultats qui suivent. La force exercée par l'excitateur est d'environ 70 g. L'exploration continue de la plage de fréquence 0 à 10 000 Hz est lente (4 mn). La réponse sonore de la caisse à l'excitation est recueillie par un microphone à capacité suivi d'un amplificateur et d'un enregistreur logarithmique du niveau de pression sonore.

Des différentes vérifications effectuées nous retiendrons :

a. que la reproductibilité des phénomènes est satisfaisante si l'on prend quelques précautions dans la mise en place de l'excitateur;

b. que si l'on réduit de moitié l'intensité fournie à l'excitateur, on obtient bien un niveau sonore réduit d'environ 6 dB, sans que la forme des phénomènes soit sensiblement altérée;

c. que la réponse de la caisse à une excitation sinusoïdale ne l'est pas toujours : les résonances sont donc parfois accompagnées de distorsions qui semblent d'autant plus importantes que la force exercée est plus grande.

Les enregistrements des réponses sont effectués lorsque :

1° l'instrument est muni de ses quatre cordes accordées, puis

2° sans corde et, enfin,

3° sans âme.

Dans chacun de ces cas on dispose successivement l'excitateur à 3 cm en arrière du pied droit du chevalet (côté âme), puis à 3 cm en arrière du pied gauche du chevalet (côté barre). Enfin l'excitateur sur le haut du chevalet est disposé perpendiculairement au plan de vibration des cordes, puis transversalement dans ce plan.

A. *Résultats obtenus sur toute l'étendue du registre des résonances* (0 à 10 000 Hz). — 1. Les réponses des quatre instruments sont constituées de résonances successives comprises entre 70 et 10 000 Hz, mais ces résonances diffèrent d'un instrument à l'autre. Les écarts des niveaux sonores peuvent atteindre jusqu'à 28 dB; des écarts de 15 dB sont nombreux. Les minima se présentent le plus souvent sous la forme de crevasses de faible largeur en fréquence, alors que les maxima correspondent en général à des plages de fréquences nettement plus importantes. L'instrument jugé le moins bon est celui qui présente, dès le début des résonances, les crevasses les plus larges.

2. Aucun des instruments n'amplifie uniformément les fréquences que doivent exciter les quatre cordes par leurs fondamentaux et leurs harmoniques.

3. Aucun ne présente de résonance notable sur la fréquence 66 Hz qui correspond à l'accord de la quatrième corde  $ut_1$ .

4. Certains auteurs ont dit qu'une caisse aurait un timbre d'autant plus agréable que les harmoniques 7, 11, 13, 14, 17, ..., seraient moins amplifiés. Aucun des instruments étudiés ne présentait systématiquement ce caractère.

B. *Résultats de l'étude du registre grave*, 0 à 300 Hz, qui englobe les fréquences des quatre cordes accordées :  $ut_1 = 66$  Hz;  $sol_1 = 99$  Hz;  $ré_2 = 148,5$  Hz;  $la_2 = 220$  Hz. — 1. On note du côté âme, par rapport au côté barre, une altération des fréquences de résonances graves dont le niveau suivant l'instrument fluctue et varie de 5 à 20 dB, pour des registres voisins compris entre 80 à 150 Hz et 80 à 250 Hz.

2. La résonance des cordes accordées se traduit surtout par une fluctuation du niveau sonore d'environ 5 dB, plus particulièrement nette sur les fréquences  $99$  Hz =  $sol_1$ ;  $132$  Hz =  $ut_2$ ;  $148,5$  Hz =  $ré_2$ ;  $198$  Hz =  $sol_2$ .

3. Le chevalet qui supporte les cordes exerce sur la table d'harmonie une contrainte, celle-ci atténue faiblement (1 à 2 dB) les résonances de la caisse jusqu'à 150 Hz.

4. L'effet de l'âme est complexe. La dissymétrie sonore qui existe entre le côté barre et le côté âme disparaît si l'on supprime l'âme. De plus, l'âme déplace la naissance des résonances graves de la caisse vers le registre aigu. Sans âme, les instruments présentent une résonance plus grave que celles obtenues avec âme sans corde et avec cordes accordées. Ce décalage est de 65 Hz environ pour les quatre instruments. L'absence de l'âme se

manifeste aussi par une perte du niveau sonore de la résonance (de 4 à 6 dB) entre environ 190 et 270 Hz, sur tous les instruments.

C. *Résultats obtenus dans le registre grave*, en excitant perpendiculairement puis transversalement le haut du chevalet. — Lorsque l'excitateur est placé perpendiculairement sur le haut du chevalet près du  $ut_1$  (côté barre) on recueille jusqu'à 150 Hz une réponse plus faible (de 6 dB environ) que lorsqu'il est placé de la même manière près du  $la_2$  (côté âme). C'est l'effet inverse de celui obtenu sur la table d'harmonie, et il persiste même lorsque les cordes sont complètement détendues. On serait tenté d'en conclure qu'il faudrait pour profiter au maximum des résonances de la caisse, barrer l'instrument à droite et placer l'âme à gauche; mais il n'en est rien, car si l'attaque du haut du chevalet s'effectue transversalement, côté barre puis côté âme, dans le même plan de vibration que la corde  $ut_1$ , puis que la corde  $la_2$ , on obtient deux tracés sensiblement superposables, et sur l'un desquels la perte du niveau sonore due à l'âme a disparu. Par son fonctionnement, le chevalet compense la dissymétrie sonore notée entre le côté barre et le côté âme de la table d'harmonie.

(\*) Séance du 5 août 1957.

(Centre de Recherches Scientifiques Industrielles et Maritimes, Marseille.)

#### RADIOTÉLÉGRAPHIE. — *Interaction entre deux aériens.*

Note (\*) de M. **JEAN ROBIEUX**, présentée par M. Camille Gutton.

Un des problèmes fondamentaux de l'électromagnétisme est la transmission d'énergie entre deux aériens (1) et (2). Lorsque l'unité de puissance est rayonnée par (1), une puissance  $T^2$  est reçue par (2). On sait que, dans le cas où le milieu qui sépare deux aériens est isotrope, lorsque l'unité de puissance est émise par (2), une puissance  $T^2$  est reçue par (1). Cette loi connue sous le nom de théorème de réciprocité est une loi fondamentale déjà connue de la transmission entre deux antennes. Le but de ce compte rendu est d'établir une expression très générale du coefficient de transmission  $T$ , dont nous préciserons au préalable la définition. Cette expression sera acquise au prix de conditions peu restrictives, toujours rencontrées lorsqu'on désire transmettre d'une manière efficace de l'énergie d'un aérien dans un autre.

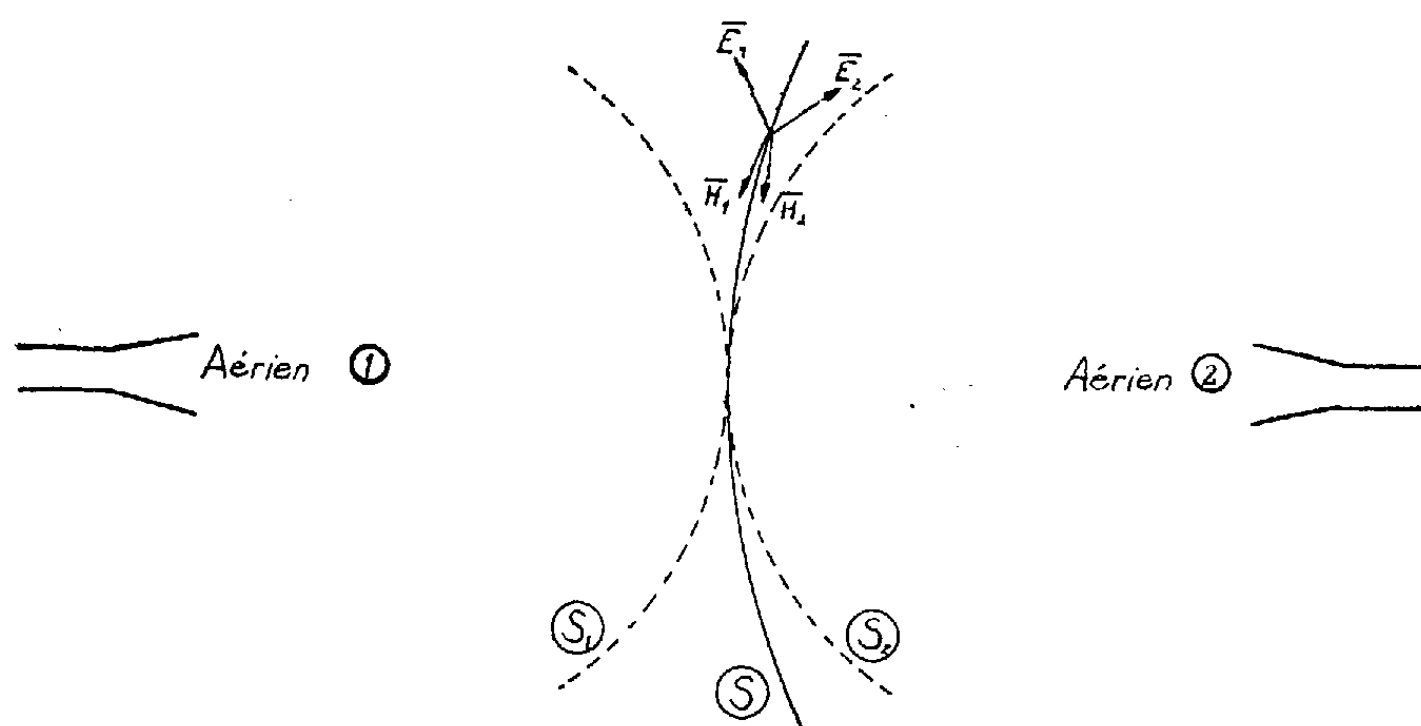
Lorsqu'on désire transmettre de l'énergie d'un aérien (1) à un aérien (2) les conditions suivantes sont pratiquement toujours remplies :

1° (1) et (2) ont une directivité. On peut admettre qu'ils rayonnent dans un demi-espace, c'est-à-dire dans un angle solide  $2\pi$ , la quantité d'énergie rayonnée dans l'autre angle solide est pratiquement négligeable, ce que nous supposons.



2° La distance entre (1) et (2) est suffisamment grande pour que la présence de (2) ne perturbe pas d'une manière appréciable le rayonnement des sources établies sur (1).

La figure 1 représente le schéma d'une transmission. L'énergie rayonnée par l'émetteur (1) est tout entière contenue dans le demi-espace (1). Le récepteur (2) a un diagramme de rayonnement qui ne comporte d'énergie que dans le demi-espace (2). Les deux demi-espaces sont complémentaires puisque si l'on veut transmettre d'une manière efficace de l'énergie de (1) en (2) on doit diriger l'un vers l'autre les pinceaux du diagramme de rayonnement des deux antennes.



Si l'on se trouve dans une telle situation il est possible de trouver une surface (S) traversée par toute l'énergie rayonnée par (1) et (2). Lorsque l'unité de puissance est rayonnée par (1), il existe le long de la surface (S) une topographie de champs électriques et magnétiques  $\bar{E}_1$  et  $\bar{H}_1$ . Les champs instantanés seront désignés par  $\bar{E}_{1t}$ ,  $\bar{H}_{1t}$ .

Avec la représentation vectorielle usuelle, on peut écrire

$$\bar{E}_{1t} = \text{Re}[\bar{E}_1 e^{j\omega t}], \quad \text{avec} \quad \bar{E}_1 = \bar{E}_{01} e^{j\varphi_1}.$$

donc

$$\bar{E}_1 = \text{Re}[\bar{E}_{01} e^{j(\omega t + \varphi_1)}] = \bar{E}_{01} \cos(\omega t + \varphi_1).$$

Si l'on prend une surface (S) suffisamment éloignée de (1) pour que tous ses points soient en dehors de la zone d'ondes évanescentes qui entoure l'antenne, les champs  $\bar{E}_1$  et  $\bar{H}_1$  varieront en phase, c'est-à-dire que

$$\bar{H}_1 = \bar{H}_{01} \cos(\omega t + \varphi_1).$$

L'angle  $\varphi_1$  étant le même pour  $\bar{E}_1$  et pour  $\bar{H}_1$ . La zone d'ondes évanescentes ne s'étend qu'à une distance de quelques  $\lambda$  d'une antenne, il est donc facile d'astreindre la surface (S) à cette condition.

Une onde dont la puissance moyenne est égale à l'unité sera appelée une « onde normalisée ».

Les mêmes définitions et notations sont adoptées pour (2), il suffit de changer les indices 1 en 2. Si la topographie à l'émission d'une onde normalisée émise par (2) est  $\bar{E}_2 \bar{H}_2$ , la topographie  $-\bar{E}_2, \bar{H}_2$  correspondra à une onde qui se propage vers (2) et pénètre entièrement en (2).

Lorsqu'une onde normalisée est émise par (1), il existe le long de S une topographie  $\bar{E}_1 \bar{H}_1$  de l'onde émise. L'énergie transportée par cette onde peut être divisée en deux parties :

1° Une partie entrera dans l'antenne (2). Si la puissance reçue est  $T^2$ , on aura le long de S une topographie correspondant à cette partie de l'énergie :  $-\bar{T} \bar{E}_2, \bar{T} \bar{H}_2$ .

2° L'autre partie n'entrera pas dans l'antenne, on peut l'appeler énergie diffractée. Il lui correspond une topographie  $\bar{E}_d, \bar{H}_d$ .

On peut écrire :

$$\begin{aligned} E_{1'} &= -T E_{2'} + E \, dt, \\ \bar{H}_{1'} &= -T \bar{H}_{2'} + \bar{H} \, dt. \end{aligned}$$

En écrivant que la puissance instantanée incidente est égale à la somme de la puissance instantanée transmise et de la puissance instantanée diffractée on obtient, en prenant pour (S) une surface équiphasse pour (2) :

$$T = \frac{1}{2} \int_s (\bar{E}_1 \times \bar{H}_2 + \bar{H}_1 \times \bar{E}_2) \, ds.$$

On peut montrer que la divergence du vecteur  $\bar{E}_1 \times \bar{H}_2 + \bar{H}_1 \times \bar{E}_2$  est nulle. Le résultat est donc indépendant du choix de la surface S pourvu qu'elle satisfasse aux conditions qui ont été fixées.

L'expression précédente permet donc de calculer le coefficient de transmission de deux antennes lorsqu'on connaît la topographie de l'onde normalisée émise par chaque antenne prise séparément. On en déduit qu'il existe un coefficient de transmission si en une région de l'espace les vecteurs  $E_1 H_1, E_2 H_2$  ne sont pas nuls. Il est possible d'expliquer ainsi la transmission par propagation troposphérique entre deux antennes qui ne sont pas en visibilité directe. Une analyse basée sur l'expression du coefficient de transmission permet de calculer l'ordre de grandeur de cette transmission ainsi que ses propriétés de fluctuation dans le temps.

Il est aussi possible en partant de l'expression (7) de déterminer les propriétés rayonnantes des antennes diélectriques à rayonnement axial. Une onde de surface est guidée le long du tube ou de la plaque de diélectrique qui constitue l'antenne. Lorsqu'une discontinuité d'épaisseur ou de nature est effectuée sur le diélectrique, une partie de l'énergie de l'onde incidente est

diffRACTÉE, tandis que l'autre partie est transmise à l'élément de l'antenne situé en aval de la discontinuité. Ce coefficient de transmission peut être calculé par la méthode qui a été indiquée ainsi que le diagramme de l'énergie diffRACTÉE. Une antenne peut être constituée par une succession de discontinuités. Ses propriétés rayonnantes peuvent être déduites de l'analyse de chacune des discontinuités élémentaires qui la constituent.

(\*) Séance du 5 août 1957.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Action, à basse température, de neutrons rapides sur des métaux à structure cubique centrée.* Note (\*) de M. **PIERRE LUCASSON**, présentée par M. Francis Perrin.

Des échantillons de Nb, Ta et W ont été irradiés à basse température à Saclay, dans l'appareil décrit précédemment (1). Les variations de résistance électrique de ces échantillons ont été mesurées en fonction du flux intégré. Des « recuits » isochrones ont ensuite été pratiqués et les variations de résistance correspondantes mesurées.

Les défauts de structure formés à basses températures sous l'action de rayonnements ont donné lieu à un nombre considérable de travaux sur les métaux de structure cubique à face centrée, et tout particulièrement sur le cuivre. Par contre, dans ce domaine, il existe peu de données, tant théoriques qu'expérimentales sur les métaux de structure cubique centrée, et il n'est pas encore possible, dans la plupart des cas, de reconnaître le rôle de la structure cristalline dans le comportement des métaux soumis à des rayonnements de grande énergie. Nous avons pensé qu'il n'en serait que plus intéressant d'obtenir quelques données expérimentales nouvelles.

Les irradiations furent réalisées dans une enceinte refroidie par de l'azote liquide, précédemment décrite (1), située dans un petit canal horizontal de E. L. 2. Les fils de tantale (99,5 %) et de tungstène (99,9 %) ont été fournis par Johnson Mattheys and Co, le fil de niobium (99,9 %) par la Fansteel Corporation. Les résistances des échantillons préparés sont comprises entre 0,02 et 0,1  $\Omega$ . Les variations de ces résistances ont été mesurées à l'aide d'un pont de Kelvin. La résistance électrique des conducteurs introduit sur les valeurs mesurées dans les présentes expériences, un décalage systématique de l'ordre de 0,5 %. Pour effectuer les mesures absolues, il est aisé de corriger les résultats après mesure, sur le même pont, de la résistance parasite. La précision variait de  $0,5 \cdot 10^{-4}$  à  $3 \cdot 10^{-4}$  selon la valeur de la résistance à mesurer. Les mesures ont été effectuées à température de l'azote liquide, pendant le fonctionnement de la pile. Les irradiations terminées, les réchauffements ont été réalisés pile arrêtée.

Les faibles dimensions de l'enceinte d'irradiation ne permettaient de placer que trois échantillons à la fois dans la région de flux le plus élevé du convertisseur :  $2,5$  à  $5 \cdot 10^{14}$  n/cm<sup>2</sup>/s en neutrons de fission. Trois irradiations furent effectuées :

La première dura deux semaines, pendant lesquelles la température ne s'éleva pas au-dessus de  $-150^\circ\text{C}$ , sauf une remontée accidentelle qui se produisit le second jour et dura 20 mn. Le flux intégré fut  $0,6$  à  $1,1 \cdot 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup>. Seuls deux échantillons furent étudiés (tungstène et tantale) par suite du bris d'une soudure sur le troisième échantillon (de niobium). Les variations relatives de résistivité correspondant au flux intégré ci-dessus furent 13,3 % pour le tungstène et 3,3 % seulement pour le tantale (fig. 1 a). Pendant les revenus isochrones, le contrôle de la

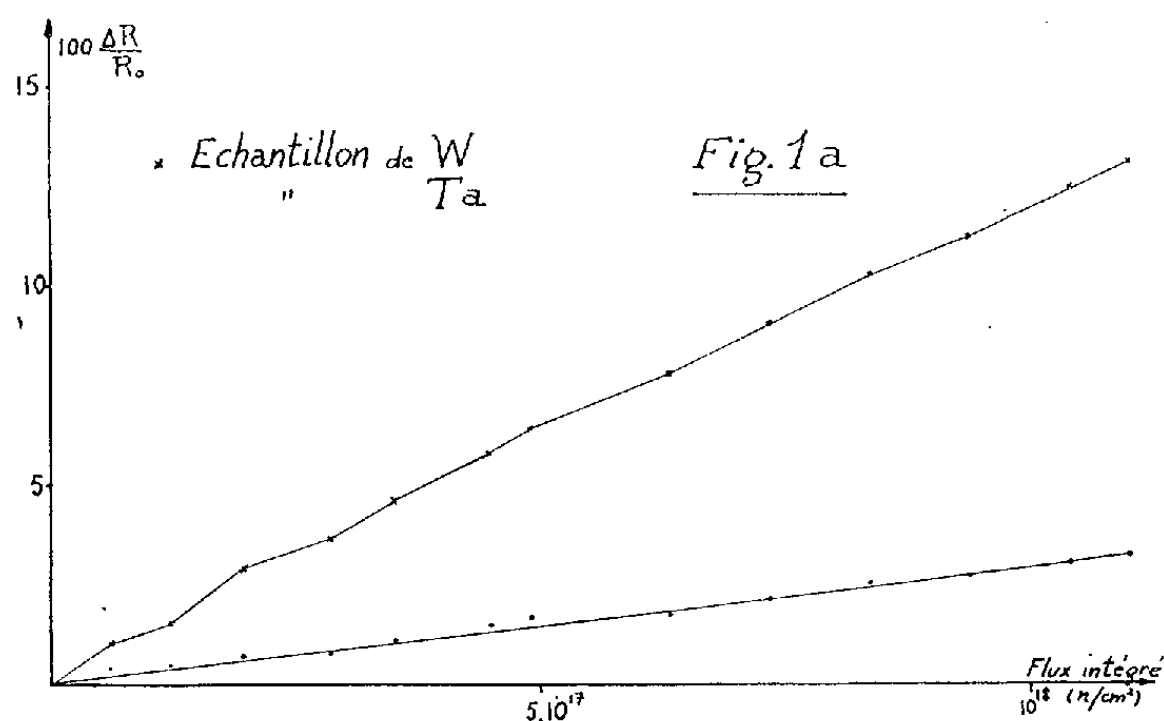


Fig. 1 a.

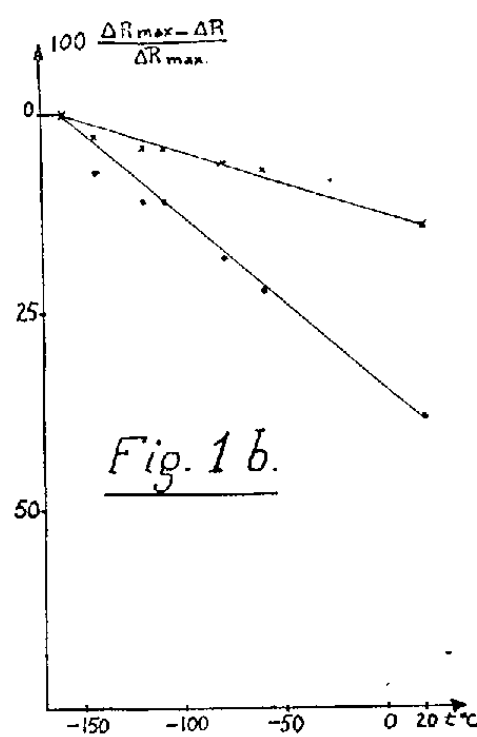


Fig. 1 b.

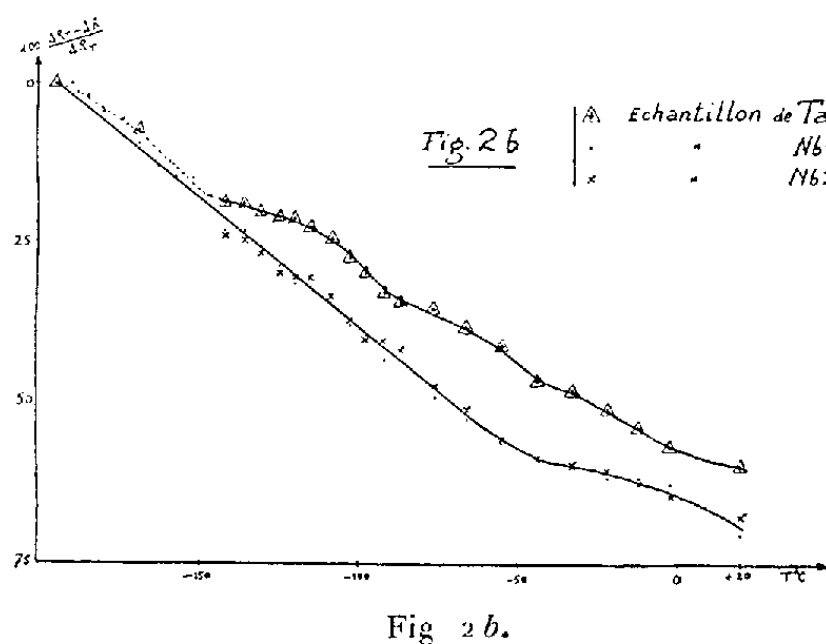
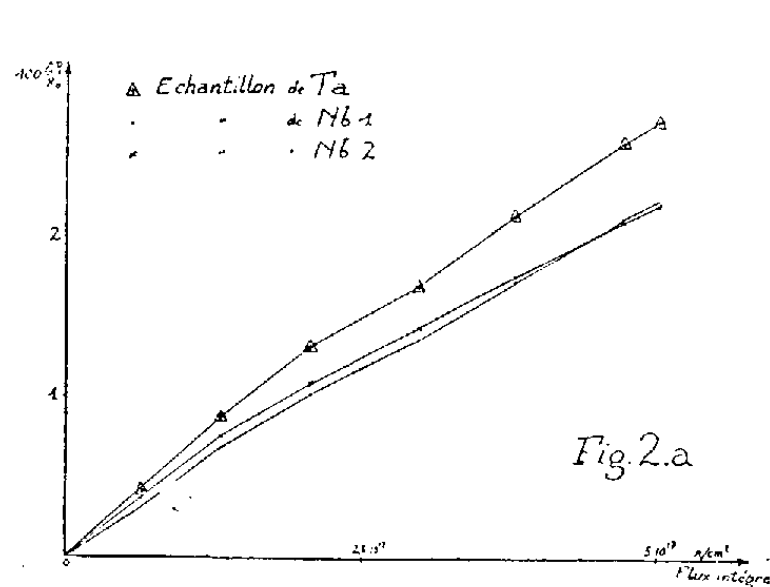
température a été effectué par le régulateur, un thermocouple en contact avec les échantillons indiquant leur température. Chaque point de la courbe (fig. 1 b) correspond à une durée de fonctionnement d'une heure avant la mesure. On voit qu'à  $20^\circ\text{C}$ , le tungstène conservait encore 85 % de sa résistivité acquise, tandis que le tantale n'en conservait que 60 %. Compte tenu du réchauffement accidentel, ces nombres deviennent 82 et 53 %.

La deuxième et la troisième irradiations portaient chacune sur un échantillon de tantale et deux échantillons de niobium, et durèrent une semaine. Le flux intégré dans chaque cas était :  $2,6$  à  $5,2 \cdot 10^{17}$  n/cm<sup>2</sup>.

Pendant la deuxième irradiation, la température ne s'éleva pas au-dessus de  $-170^\circ\text{C}$ ; mais les échantillons étaient à des températures différentes selon leur localisation. Les variations mesurées de résistivité furent respectivement 2,15 % pour le tantale et 2,12 et 2,22 % pour les échantillons de niobium. Ces échantillons subirent des recuits isothermes qui montrèrent

que pour l'un et l'autre métal, l'épuisement apparent du mécanisme de restauration, déjà signalé pour le tantale par Marx et al. <sup>(2)</sup> est extrêmement rapide.

Durant la troisième irradiation, l'appareil fut réglé de façon que la température fût constamment, pour les trois échantillons, celle de l'azote liquide, l'enregistreur n'accusant que de faibles variations, probablement pas supérieures à 1° C, pour chaque échantillon. La variation de résistivité mesurée est alors 2,75 % pour l'échantillon de tantale et 2,22 et 2,24 % pour les deux échantillons de niobium respectivement (*fig. 2 a*). La restauration de la résistivité acquise a été mesurée de 5° en 5° C. Chaque point correspondait à un fonctionnement d'une heure, l'appareil étant réglé de façon à donner pour température maximum la température indiquée. On s'assurait périodiquement que toute restauration avait cessé en prolongeant la durée du palier de température. On voit que, par rapport à la



résistivité acquise à  $-195^{\circ}\text{C}$ , les résistivités acquises résiduelles à  $20^{\circ}\text{C}$  sont respectivement de 33 et de 30 % pour les échantillons de niobium (*fig. 2 b*) et de 41 % pour l'échantillon de tantale (*fig. 2 b*).

Il est encore impossible de déduire des variations de résistivité une estimation des quantités de défauts produits par un flux donné, ni même, dans le cas des métaux cubiques centrés, de faire une hypothèse sur la nature de ces défauts. Il est cependant intéressant de remarquer d'abord que, dans le cas du niobium et du tantale tout comme dans le cas des métaux nobles <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>, les résistivités acquises par irradiation augmentent avec le numéro atomique du métal.

D'autre part, il apparaît nettement que la mobilité des défauts résultant de l'irradiation est liée à l'énergie de cohésion du réseau. On peut sommairement caractériser cette mobilité par le rapport des résistivités acquises à basse température aux résistivités résiduelles à température ordinaire. Le tableau I rapproche des présents résultats les résultats obtenus par D. Wruock et C. Wert <sup>(4)</sup>, lors de la restauration de défauts produits dans

des échantillons de fer et de vanadium, irradiés par des deutons de 12 MeV à  $-150^{\circ}\text{C}$ . Le taux de restauration varie nettement à l'inverse de la température de fusion des corps considérés.

Tableau I.

	Fe.	V.	Nb.	Ta.	W.
$T_f$ .....	1540	1735	2410	2850	3410
$\frac{\Delta R_{20^{\circ}}}{\Delta R_{-15^{\circ}}}$ { .....	0,15	0,45	0,45	0,52	0,8
	—	0,49	—	0,55 <sup>(2)</sup>	—
	(4)				

Lorsque les métaux considérés sont de structures cristallines différentes, ceci n'est plus vérifié.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 678.

(2) MARX, COOPER et HENDERSON, *Phys. Rev.*, 88, n° 1, octobre 1955, p. 106.

(3) COOPER, KOEHLER et MARX, *Phys. Rev.*, 97, n° 3, 1955, p. 599.

(4) *Acta Met.*, 3, n° 2, mai 1955, p. 115.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la persistance de réseaux d'impuretés et d'imperfections dans un fer pur après divers traitements thermiques en phase  $\alpha$  ou  $\gamma$ .*  
Note (\*) de M. PIERRE COULOMB, transmise par M. Georges Chaudron.

Une attaque micrographique permet de révéler le tracé d'anciens joints et d'anciens sous-joints d'un fer de pureté 99,96 % malgré des traitements ultérieurs en phase  $\alpha$  ou  $\gamma$ , ce qui montre la grande stabilité des associations d'impuretés et d'imperfections réticulaires.

Dans un métal les impuretés ont tendance à interagir avec les imperfections du réseau, et en particulier avec les joints de grains et les sous-joints. Ce fait a été mis à profit pour la détection micrographique de la sous-structure dans divers métaux (1), (2), (3). Nous avons recherché s'il pouvait subsister des traces de telles associations après un changement local ou général du réseau cristallin.

Nous sommes parti d'un fer d'une pureté 99,96 % (fer I du tableau). Dans l'état brut de forge, une attaque micrographique ou une observation en contraste de phase interférentiel (4) montrent des amas localisés de précipitation le long des joints de grains, et une polygonisation très poussée (fig. 3). Un long recuit dans le haut de la phase  $\alpha$ , ou un laminage suivi d'un recuit provoquent une migration des joints. Mais on peut révéler le réseau primitif des joints de grains sous forme d'un alignement de figures de corrosion si l'on fait subir au métal une attaque très prolongée dans une solution saturée d'acide picrique, ou mieux dans une solution

à 4 % d'acide métanitrobenzènesulfonique <sup>(5)</sup> dans l'alcool éthylique (*fig. 1*). Le réseau ponctué s'allonge naturellement dans le sens du laminage (*fig. 2*) et persiste pour des traitements de 25, de 50 ou de 130 h à 890° sous hydrogène pur et sec. Ses relations avec le réseau actuel deviennent alors de moins en moins nettes. On peut parfois déceler quelques positions intermédiaires

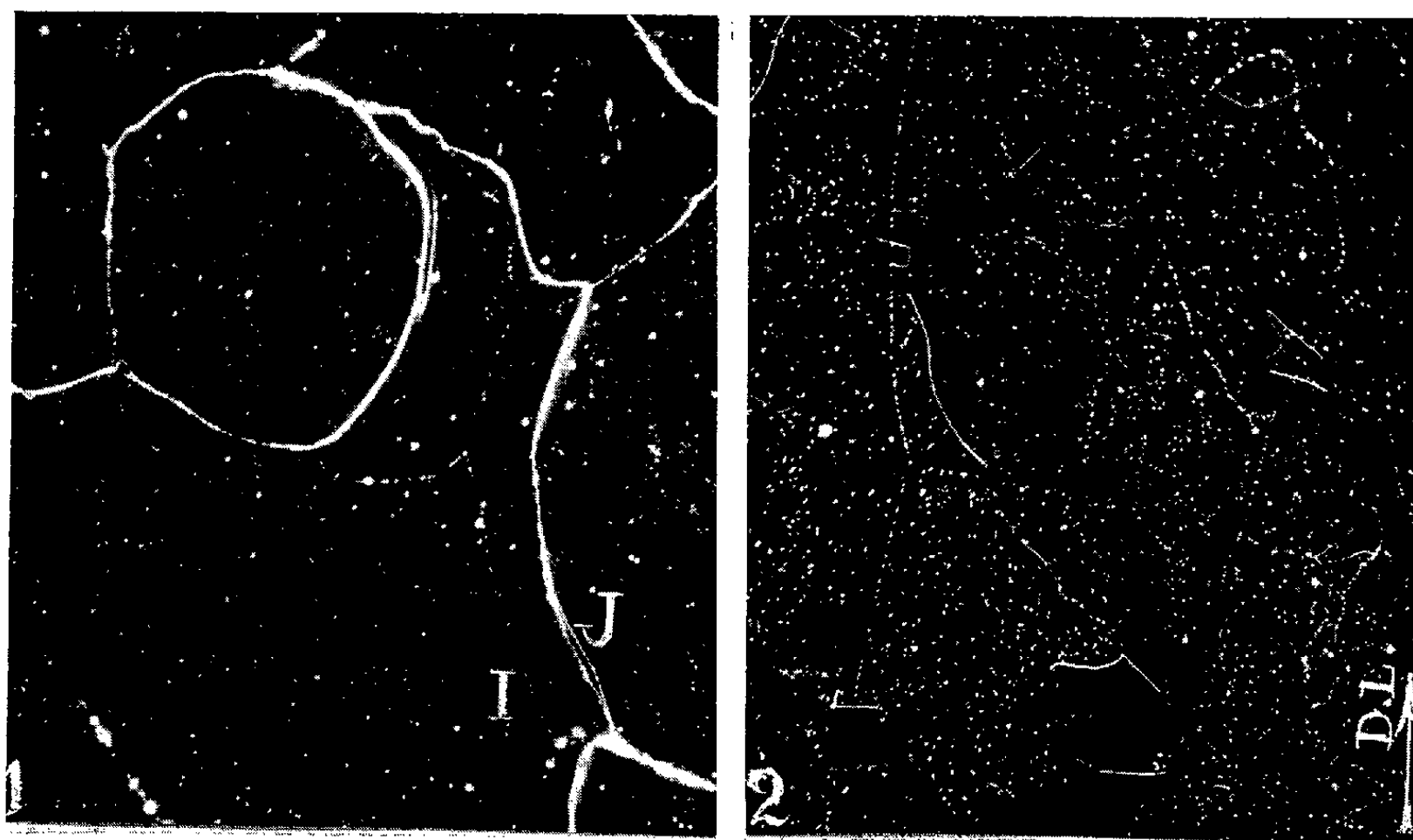


Fig. 1. — Migrations de joints au cours d'un recuit de fer I à 890° après un laminage de 27 %. On peut distinguer deux positions intermédiaires dans la migration du joint de I à J. Fond noir  $\times 150$ .  
Fig. 2. — Aspect du réseau ponctué après un laminage important (80 %) et un recuit de 48 h à 890°. Fond noir  $\times 150$ .

des joints où ceux-ci ont laissé des impuretés associées peut-être à des imperfections résiduelles; sur la figure 2 on note ainsi deux positions intermédiaires pour l'un des joints. Ce réseau peut être décelé dans les mêmes conditions après un passage bref ou prolongé en phase  $\gamma$  (nos essais ont duré de 15 mn à 100 h à 950°); on remarque aussi un réseau assez incomplet de bandes de 10 à 50  $\mu$  de largeur sans figures d'attaque. Il correspond à d'anciens joints  $\gamma$ , comme le montre la comparaison entre le réseau primitif  $\alpha$ , les fossés d'attaque thermique sur une surface polie et le réseau final  $\alpha$ ; il a été signalé par P. Samuel et A. G. Quarrell <sup>(6)</sup> qui l'ont attribué à une ségrégation du carbone ou de l'oxygène. La détection de ces deux réseaux n'est pas très sensible à la vitesse de refroidissement dans une gamme allant de la trempe à l'eau à un refroidissement en une dizaine d'heures dans le four de traitement.

Le fait le plus remarquable enfin est qu'on trouve après les divers traitements thermiques en  $\alpha$  et  $\gamma$ , des lignes attaquées qui correspondent



au tracé des principaux *sous-joints de la structure  $\alpha$  initiale* (fig. 3, 4 et 5), malgré une élimination par polissage de la zone en contact avec l'atmo-

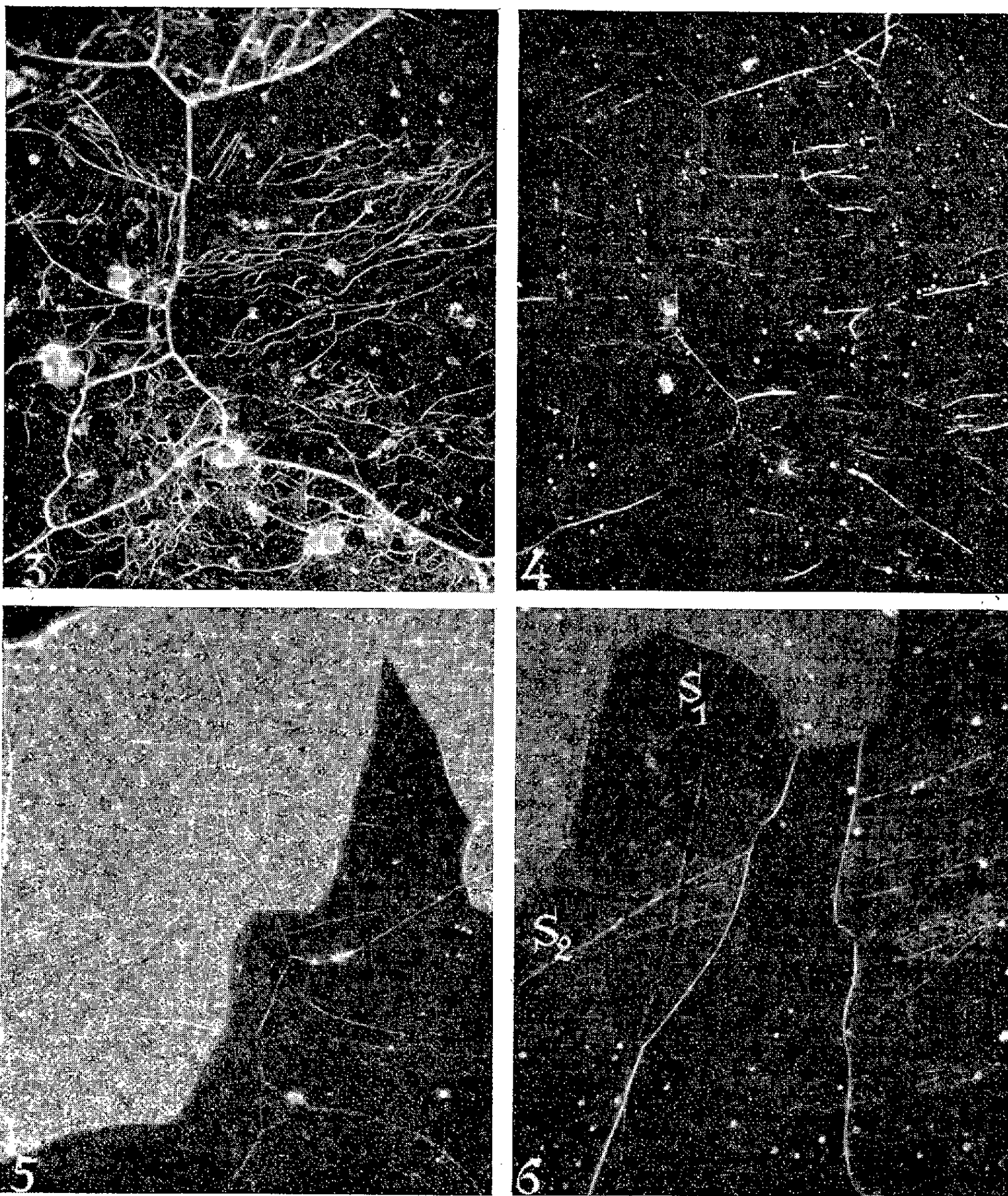


Fig. 3. — Le métal I brut de forge.

La sous-structure est révélée par attaque à l'acide métanitrobenzolsulfonique. Fond noir  $\times 150$ .

Fig. 4. — Même plage après un traitement de 47 h à  $1000^\circ$ , un polissage et une nouvelle attaque au même réactif (on distingue deux grains actuels et les traces de la structure  $\alpha$  initiale). Fond noir  $\times 150$ .

Fig. 5. — La structure  $\alpha$  initiale (alignements blancs de figures) et la structure actuelle (grains de couleurs différentes) dans un échantillon de fer I recuit 28 h à  $950^\circ$ . Fond noir  $\times 150$ .

Fig. 6. — Un échantillon de fer II ayant subi le même traitement. On distingue deux structures antérieures  $S_1$  et  $S_2$ , la seconde présentant de nombreux sous-joints; les grains actuels sont marqués par des différences de teinte. Fond noir  $\times 150$ .



sphère. Ces contours coupent les joints actuels comme les joints intermédiaires, sans que leur tracé soit dévié. Ils correspondent à la persistance d'un réseau d'impuretés, d'imperfections ou plus vraisemblablement d'une combinaison des deux, malgré le balayage ultérieur des joints ou les changements de structure ultérieurs.

Des phénomènes analogues ont pu être mis en évidence sur un autre fer (fer II du tableau) dont les impuretés de nature différente (impuretés surtout métalliques) ont aussi une teneur globale d'environ 0,04 % (fig. 6).

TABLEAU (\*).

	Fer I.	Fer II.		Fer I.	Fer II.
C .....	0,0028	0,000	P .....	0,001	—
Si .....	0,0024	0,002	Ni .....	0,010	0,006
Mn .....	< 0,005	—	Cr .....	0,001	—
Al .....	0,003	0,027	H <sub>2</sub> .....	0,000005	—
O <sub>2</sub> .....	0,0022	0,000	C <sub>0</sub> .....	—	0,001
N <sub>2</sub> .....	0,0021	—	Mg .....	—	0,0007
S .....	0,0059	0,000	Cu .....	0,005	0,002

(\*) Les fers I et II ont été préparés respectivement par le B. I. S. R. A. et par M. Fast.

Nous voyons donc que les traces de joints et sous-joints antérieurs peuvent être marquées par des impuretés, même à des teneurs assez faibles, et résister alors non seulement à des traitements en phase unique, mais au passage de la transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  dans les deux sens. Nous nous proposons maintenant de déterminer la nature des impuretés en cause et de voir si les contours précédents correspondent à une désorientation actuelle du réseau, ce qui est rendu difficile par la faible taille des sous-grains, et par la superposition possible d'une polygonisation ultérieure due au passage du point de transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$ .

(\*) Séance du 5 août 1957.

(<sup>1</sup>) G. WYON et P. LACOMBE, *The Physical Society*, Londres, 1955, p. 187.

(<sup>2</sup>) J. J. GILMAN, *Trans. Amer. Inst. Met. Ing.*, 206, 1956, p. 998.

(<sup>3</sup>) J. C. SUITS et J. R. LOW, *Acta Metallurgica*, 5, 1957, p. 285.

(<sup>4</sup>) G. CIZERON et P. COULOMB, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1037.

(<sup>5</sup>) C. BENEDICKS, *J. Iron and Steel Inst.*, 77, 1908, p. 153.

(<sup>6</sup>) *J. Iron and Steel Inst.*, 182, 1955, p. 20.

(Centre de Recherches Métallurgiques de l'École des Mines, Paris.)

#### CHIMIE THÉORIQUE. — Contribution à la théorie de la coordinence cinq.

Note (\*) de M. CAMILLE DUCULOT, présentée par M. Louis de Broglie.

Les orbitales orthonormées des liaisons pentavalentes, inaccessibles (<sup>1</sup>), (<sup>4</sup>) à la méthode classique de la théorie des valences dirigées, ont été déterminées

par une méthode utilisant la théorie des groupes <sup>(2)</sup>, et comparées aux solutions obtenues dans les approximations des orbitales cylindriques <sup>(3)</sup> et des orbitales non orthogonales <sup>(4)</sup>.

Pour chacun des groupes  $C_{3v}$ ,  $D_{3h}$ ,  $C_{4v}$ ,  $C_{5v}$ ,  $D_{5h}$ , nous indiquons l'analyse de la représentation  $\Xi$ , la matrice  $\Lambda$ , les vecteurs-hybridations  $\vec{\Phi}$ , les orbitales atomiques engagées dans les liaisons II fortes <sup>(5)</sup>, la force  $\omega$  et les angles  $\theta$  des configurations valenciennes imposées par les orbitales hybrides  $\vec{\Psi} = \Lambda^{-1} \vec{\Phi}$ .

$D_{3h}$  :

$\Xi$	$\Lambda$					$\Phi$		$n.$	I.	II.
						I.	II.			
$A'_1$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	.	.	$s$	$s$	0	3..... 90	90
									1..... 180	180
$A'_1$	.	.	.	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$d_z$	$d_z$		3..... 90	90
									3..... 120	120
$A''_2$	.	.	.	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$p_z$	$p_z$	$\omega$	3..... 1,99	2,16
									2..... 2,81	2,81
$E'$	$-\frac{2}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	.	.	$p_x$	$d_{xy}$			
$E'$	.	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	.	.	$p_y$	$d_{x+y}$			

Orbitales II :  $E''(d_{x+z}, d_{y+z})$ .

$C_{3v}$  :

						I.	II.	III.	IV.	V.
$A_1$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	.	.	$s$	$s$	$s$	$d_z$	$p_z$
$A_1$	.	.	.	.	1	$p_z$	$p_z$	$p_z$	$s$	$s$
$A_1$	.	.	.	1	.	$d_z$	$d_z$	$d_z$	$p_z$	$d_z$
$E$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{2}{\sqrt{6}}$	.	.	$p_x$	$d_{xy}$	$d_{x+z}$	$d_{x+z}$	$d_{x+z}$
$E$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	.	.	.	$p_y$	$d_{x+y}$	$d_{y+z}$	$d_{y+z}$	$d_{y+z}$

$n.$	I.	II.	III.	IV.	V.
3.....	90	90	90	50	64
1.....	180	180	180	—	—
3.....	90	90	90	29	142
3.....	120	120	120	—	—
3.....	1,99	2,15	2,15	2,04	2,33
1.....	1,73	1,73	1,73	1	1
1.....	2,23	2,23	2,23	1,73	2,23

Orbitales II : néant.

D'autres orbitales du type IV conduisent à des structures quadrivalentes (orbitale  $s$  non dirigée).

$C_{4v}$  :

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
$A_1$	$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ . & . & . & . \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & . & \frac{-1}{\sqrt{2}} & . \\ . & \frac{1}{\sqrt{2}} & . & \frac{-1}{\sqrt{2}} \end{vmatrix}$	$s$	$s$	$s$	$s$	$p_z$	$p_z$	$d_z$	$d_z$
$A_1$	$\begin{vmatrix} . & . & . & . \\ . & . & . & . \\ . & . & . & . \\ . & . & . & . \end{vmatrix}$	$p_z$	$p_z$	$d_z$	$d_z$	$d_z$	$d_z$	$p_z$	$p_z$
$B_1$	$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ . & . & . & . \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & . & \frac{-1}{\sqrt{2}} & . \\ . & \frac{1}{\sqrt{2}} & . & \frac{-1}{\sqrt{2}} \end{vmatrix}$	$d_{xy}$	$d_{xy}$	$d_{xy}$	$d_{xy}$	$d_{xy}$	$d_{xy}$	$d_{xy}$	$d_{xy}$
$E$	$\begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & . & \frac{-1}{\sqrt{2}} & . \\ . & \frac{1}{\sqrt{2}} & . & \frac{-1}{\sqrt{2}} \end{vmatrix}$	$p_x$	$d_{z-x}$	$p_x$	$d_{z+x}$	$p_x$	$d_{z+x}$	$d_{z+x}$	$d_{z+x}$
$E$	$\begin{vmatrix} . & \frac{1}{\sqrt{2}} & . & \frac{-1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & . & \frac{-1}{\sqrt{2}} & . \end{vmatrix}$	$p_y$	$d_{z+y}$	$p_y$	$d_{z+y}$	$p_y$	$d_{z+y}$	$d_{z+y}$	$d_{z+y}$
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
4.....	90	70° 32	90	70° 32	85° 42	.	.	51° 19	
4.....	90	54 44	90	54 44	74 05	.	.	37 46	
2.....	180	109 28	180	109 28	148 15	.	.	75 36	
4.....	2,69	2,43	2,69	2,43	2,31	.	.	2,18	
1.....	1,73	1,73	2,23	2,23	2,23	.	.	1,73	

Orbitales II :  $B_2(d_{x+y})$ .

$C_{5v}$  et  $D_{5h}$  :

		I.	II.	III.	$D_{5h}$	IV.
$A_1$	$\begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{5}} & \frac{1}{\sqrt{5}} & \frac{1}{\sqrt{5}} & \frac{1}{\sqrt{5}} & \frac{1}{\sqrt{5}} \end{vmatrix}$	$s$	$d_z$	$d_z$	$A'_1$	$s$
$E_1$	$\begin{vmatrix} \frac{2}{\sqrt{10}} & \frac{1}{2\sqrt{10}}(\sqrt{5}-1) & \frac{-1}{2\sqrt{10}}(\sqrt{5}+1) & \frac{-1}{2\sqrt{10}}(\sqrt{5}+1) & \frac{1}{2\sqrt{10}}(\sqrt{5}-1) \end{vmatrix}$	$d_{z+x}$	$p_x$	$d_{z+x}$	$E'_1$	$p_x$
$E_1$	$\begin{vmatrix} . & \frac{-1}{2}\sqrt{\frac{5+\sqrt{5}}{5}} & \frac{-1}{2}\sqrt{\frac{5-\sqrt{5}}{5}} & \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5-\sqrt{5}}{5}} & \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5+\sqrt{5}}{5}} \end{vmatrix}$	$d_{z+y}$	$p_y$	$d_{z+y}$	$E'_1$	$p_y$
$E_2$	$\begin{vmatrix} \frac{2}{\sqrt{10}} & \frac{-1}{2\sqrt{10}}(\sqrt{5}+1) & \frac{1}{2\sqrt{10}}(\sqrt{5}-1) & \frac{1}{2\sqrt{10}}(\sqrt{5}-1) & \frac{-1}{2\sqrt{10}}(\sqrt{5}+1) \end{vmatrix}$	$d_{xy}$	$d_{xy}$	$d_{xy}$	$E'_2$	$d_{xy}$
$E_2$	$\begin{vmatrix} . & \frac{-1}{2}\sqrt{\frac{5-\sqrt{5}}{5}} & \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5+\sqrt{5}}{5}} & \frac{-1}{2}\sqrt{\frac{5+\sqrt{5}}{5}} & \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5-\sqrt{5}}{5}} \end{vmatrix}$	$d_{x+y}$	$d_{x+y}$	$d_{x+y}$	$E'_2$	$d_{x+y}$
		5.....	59° 55	72	45° 56	72
		5.....	107° 54	144	78° 36	144
		5.....	2,43	1,82	2,09	2,76

$C_{5v}$ , orbitales II : néant.  $D_{5h}$ , orbitales II :  $A''_2(p_z)$ ,  $E''_1(d_{z+x}, d_{z+y})$ .

Ce problème a déjà été étudié par deux autres méthodes : la première s'adapte <sup>(3)</sup> mal à la valence 5, puisqu'elle n'interprète que certaines solutions de  $C_{5v}$ ; la deuxième méthode <sup>(4)</sup> ne présente pas la solution  $D_{5h}$  dont les orbitales sont pourtant les plus fortes, mais elle conduit pour  $C_{4v}$  et  $D_{3h}$  à des structures en bon accord avec les nôtres malgré la non-orthogonalité des orbitales.

Pour conclure sur les résultats de nos calculs, retenons seulement les hybridations construites sur les orbitales atomiques les plus stables, avec la considération de leurs principales caractéristiques électroniques. On remarquera aussitôt que l'interprétation de la valence 5 s'appuie principalement sur le rôle tenu par les orbitales  $d$  qu'on voit s'introduire graduellement dans l'hybridation depuis  $sp^3d$  ( $C_{3v}$ ) jusqu'à  $sp^2d^2$  ( $D_{3h}$ ).

$sp^2d^2$  ( $D_{3h}$ ) : 5 orbitales équivalentes fortes (2,76) construites sur  $d_{xy}$  et  $d_{x+y}$  notamment;

$sp^3d_z$  ( $D_{3h}$ ) : 3 orbitales équatoriales (1,99) et 2 orbitales polaires fortes (2,81) comme effet de l'intervention d'une seule orbitale  $d$  hybridée avec  $p_z$ ;

$sp^3d_{xy}$  ( $C_{4v}$ ) : 4 orbitales équatoriales fortes (2,69) et une orbitale polaire faible comme effet d'une seule orbitale  $d$  et d'une orbitale  $p_z$  non hybridée;

$sp^3d_z$  ( $C_{3v}$ ) : 3 orbitales équatoriales (1,99) et deux orbitales polaires (2,23 et 1,73) par suite de la non-hybridation de  $p_z$  et  $d_z$ .

Les deux premiers modes, dont les orbitales atomiques sont toutes hybridées, sont les plus représentatifs de la valence 5. Des atomes tels que le phosphore et l'antimoine, dont l'un des électrons  $s$  peut être promu en  $d$  dans un premier état d'excitation, devraient donc pouvoir manifester la structure  $sp^3d_z$  dont les orbitales ont été discutées plus haut. Les mesures expérimentales <sup>(1)</sup> aux rayons X faites sur  $PCl_3F_2$ ,  $PCl_5$  et les dihalogénures de triméthylstibine confirment pleinement ces vues.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

<sup>(1)</sup> PAULING, *Nature de la liaison chimique*, Presses Universitaires de France, 1949, p. 112.

<sup>(2)</sup> DUCULOT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 692.

<sup>(3)</sup> HULTGREN, *Phys. Rev.*, 40, 1932, p. 891.

<sup>(4)</sup> DAUDEL et BUCHER, *J. Chim. Phys.*, 42, 1945, p. 6.

<sup>(5)</sup> KIMBALL, *J. Chem. Phys.*, 8, 1940, p. 188.

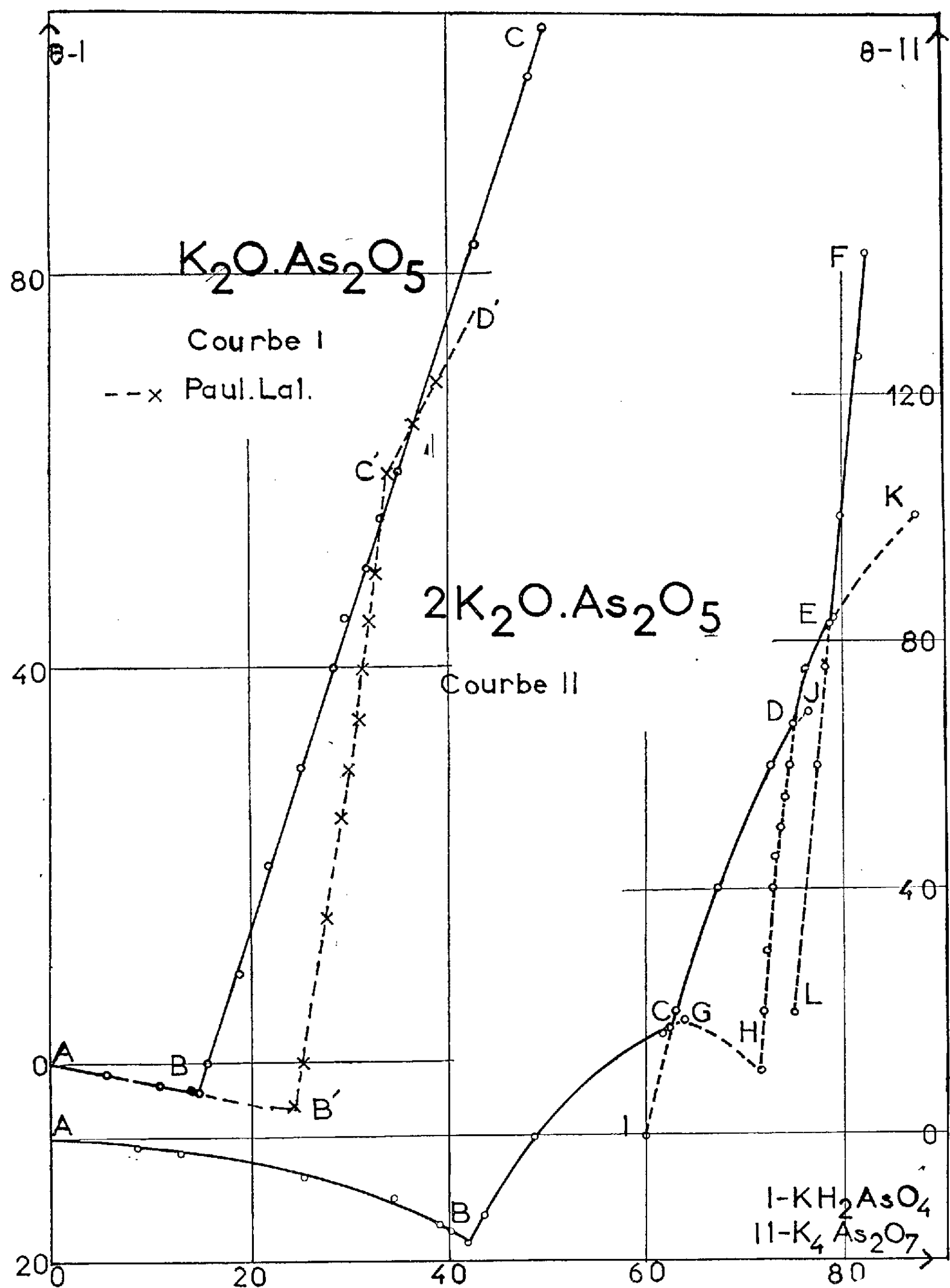
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la solubilité des orthoarsénates mono- et bipotassiques.*

Note (\*) de M. CYRILLE DUC-MAUGÉ, transmise par M. Georges Chaudron.

Après avoir établi le diagramme d'équilibre  $K_2O-As_2O_5-H_2O$  à 20° <sup>(1)</sup>, nous avons examiné la solubilité des orthoarsénates tripotassiques <sup>(2)</sup>. La présente étude se rapporte aux orthoarsénates mono- et bipotassiques. Les systèmes  $KH_2AsO_4-H_2O$  et  $K_2HAsO_4-H_2O$  ont été explorés dans tout l'intervalle de température accessible aux mesures, à la pression atmosphérique.

La courbe I représente les variations de la solubilité de l'orthoarséniate monopotassique, solubilité exprimée en grammes de sel anhydre dans 100 g

de solution. Elle ne comprend que deux branches qui correspondent aux solides suivants : AB, glace et BC, orthoarséniate monopotassique anhydre



et se raccordent au point cryohydratique B ( $-2^{\circ},9$  et  $15,5\%$ ). Nous n'avons caractérisé que le sel anhydre dont la solubilité croît assez vite

jusqu'au point d'ébullition de la solution non saturée : C (105° et 49,5 %) contrairement à d'autres auteurs (3) qui, en établissant la même courbe de solubilité (courbe en pointillés) ont cru isoler en outre le monohydrate.

Cependant, l'allure des branches B' C' et C' D' correspondant, sur le diagramme de ces auteurs, respectivement au monohydrate et au sel anhydre, est anormale puisque la solubilité du sel anhydre stable, aux températures les plus élevées, croît plus vite que celle du monohydrate. A une température légèrement inférieure à celle du point de transition C' (59°,6), le sel anhydre serait le moins soluble et conformément aux lois de la thermodynamique le plus stable. Inversement, aux températures les plus élevées, le monohydrate deviendrait le sel le plus stable. Cette courbe n'est donc pas conforme aux lois de la thermodynamique et l'existence du monohydrate nous paraît douteuse. Aux températures supérieures à 20°, les résultats des diagrammes d'équilibre que nous avons établis (4), nous permettent d'exclure sa présence. Des essais entrepris aux environs de 0° nous ont systématiquement donné le sel anhydre. Nous pensons que le point C' ne correspond pas à un point de transition et que seul le sel anhydre existe comme composé stable.

La courbe II concerne les orthoarsénates bipotassiques; la solubilité est exprimée en grammes de  $K_4As_2O_7$  dans 100 g de solution. Elle comprend cinq branches correspondant aux composés suivants : la glace (AB), les orthoarsénates hexahydraté (BCGH), trihydraté (ICDJ), monohydraté (HDEK) et anhydre (LEF) qui se raccordent au point cryohydratique B et aux trois points de transition C, D et E, dont les caractéristiques sont les suivantes :

Phases solides.		Tempé- rature (° C).	$K_4As_2O_7$ (en g) dans 100 g de solution.
Point cryohydratique B.....	Glace — $K_2HAsO_4, 6H_2O$	—17	41,9
Point de transition C.....	$K_2HAsO_4, 6H_2O$ — $K_2HAsO_4, 3H_2O$	17	62,9
» » D.....	$K_2HAsO_4, 3H_2O$ — $K_2HAsO_4, H_2O$	66,5	74,9
» » E.....	$K_2HAsO_4, H_2O$ — $K_2HAsO_4$	84	78,7

Le point cryohydratique se trouve à une température relativement basse (—17°) et la solubilité déjà élevée croît rapidement le long de la branche BC de l'hexhydrate. Nous avons pu obtenir la fusion de ce sel dans son eau de cristallisation (point G : 18°,8) et même, en équilibre métastable, arriver au point de transition II avec le monohydrate (environ 10-11° et 71,5 %; la précision est alors faible, car l'équilibre peut ne pas être atteint étant donné la viscosité élevée de la solution).

Le même phénomène se reproduit pour les autres hydrates. C'est ainsi que le trihydrate existe déjà à 0° (point I : 60,1 %) et fond dans son eau

de cristallisation à  $68^{\circ},5$  (point J) et que le monohydrate, malgré son domaine de stabilité réduit (de  $66,5$  à  $84^{\circ}$ ), a été isolé à  $10^{\circ}$  environ comme nous l'avons déjà vu (point de transition H) et fond dans son eau de cristallisation d'une façon peu nette vers  $95-100^{\circ}$ . Quant au sel anhydre, nous l'avons caractérisé à  $20^{\circ}$  (point L) et sa solution saturée bout à  $143^{\circ}$  (point F :  $82,5\%$ ).

*En résumé*, la détermination de la courbe de solubilité de l'orthoarséniate monopotassique ne nous a permis de caractériser que le sel anhydre tandis que dans le cas des orthoarséniates bipotassiques, nous avons isolé l'hexahydrate, le trihydrate, le monohydrate et le sel anhydre.

(\*) Séance du 5 août 1957.

(<sup>1</sup>) H. GUÉRIN et C. DUC-MAUGÉ, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2409.

(<sup>2</sup>) C. DUC-MAUGÉ, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 64.

(<sup>3</sup>) R. C. PAUL, K. LAL, W. S. GAIND et S. S. BAWA, *J. Ind. Chem. Soc.*, 30, 1953, p. 428.

(<sup>4</sup>) H. GUÉRIN et C. DUC-MAUGÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1957 (en cours de publication).

(Laboratoire de Chimie minérale industrielle, Faculté des Sciences de Nancy.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Présence de deux aldolases de type différent dans le sérum*. Note (\*) de M<sup>me</sup> FANNY SCHAPIRA, MM. JEAN-CLAUDE DREYFUS et GEORGES SCHAPIRA, présentée par M. LÉON BINET.

En comparant les vitesses de scission du fructose 1.6-diphosphate et du fructose 1-phosphate par l'aldolase sérique, dans diverses conditions physiopathologiques, les auteurs concluent à l'existence de deux aldolases circulantes de type et d'origine différents.

Les travaux de H. G. Hers et P. Jacques (<sup>1</sup>) ont démontré l'existence de deux aldolases différentes, celle du muscle et celle du foie. L'aldolase musculaire, cristallisée par O. Warburg et W. Christian (<sup>2</sup>) scinde le fructose 1.6-diphosphate (pour lequel elle a une affinité élevée) avec une vitesse dix à cent fois plus grande que le fructose 1-phosphate. Par contre, l'aldolase hépatique, partiellement purifiée par Cori (<sup>3</sup>) scinde à saturation de substrat le fructose 1-phosphate et le fructose 1.6-diphosphate à la même vitesse, comme l'a montré H. G. Hers (<sup>4</sup>). La constante de Michaelis, vis-à-vis du fructose 1-phosphate étant d'ailleurs beaucoup plus élevée ( $K_m = 10^{-2}$ ) que vis-à-vis du fructose 1.6-diphosphate ( $K_m = 10^{-4}$ ) il est nécessaire d'opérer en présence d'une quantité de substrat cent fois plus grande.

Nous avons cherché à utiliser ces données pour la solution du problème de l'origine de l'aldolase sérique.

*Technique*. — Nous avons dosé colorimétriquement les trioses formés, selon la technique de J. A. Sibley et A. L. Lehninger (<sup>5</sup>) adaptée en ultra-

microméthode. Le dosage est pratiqué sur 10  $\mu$ l de sérum (recueilli par section caudale s'il s'agit de rats ou de souris) en présence d'un excès d'hydrazine et, soit d'un excès de fructose 1.6-diphosphate, soit de 0,5  $\mu$ M de fructose 1-phosphate pour un volume total de 45  $\mu$ l : étant donnée la faible quantité de fructose 1-phosphate dont nous disposions (nous devons ce substrat à M. Hers) nous n'avons pu opérer en présence d'excès de fructose 1-phosphate. Les souris myopathes font partie de la souche 129, sélectionnée par le Roscoe B. Jackson Memorial Laboratory, à la suite de mutations spontanées de cette souche. Les hépatites expérimentales sont provoquées par l'injection intrapéritonéale de 0,05 ml de tétrachlorure de carbone pour 100 g de poids d'animal (le sang est recueilli 18 h après). La désoxycorticostérone est injectée dans le muscle à la dose de 10 mg pour 100 g de poids d'animal (le sang est recueilli 7 h après). Les hépatites sont des hépatites ictérigènes à virus; les myopathies sont du type Duchenne de Boulogne.

*Résultats.* — Les résultats sont rassemblés dans le tableau. Ils objectivent l'opposition entre les hyperaldolasémies par hépatites (expérimentales ou humaines) d'une part, et les hyperaldolasémies par myopathies, ou par traitement par la désoxycorticostérone, d'autre part. L'aldolase sérique des hépatites scinde une micromole de fructose 1-phosphate pour deux ou trois micromoles de fructose 1.6-diphosphate, alors que le rapport entre la vitesse de scission des deux substrats dans le cas des hyperaldolasémies par myopathie ou par traitement par la désoxycorticostérone est supérieur à 30 (<sup>6</sup>). Quant à l'aldolase physiologique de la souris notre premier résultat indique au minimum une grande prédominance de l'aldolase de type musculaire, le sérum des souris scindant vingt fois plus vite le fructose 1.6-diphosphate que le fructose 1-phosphate.

*Micromolécules de trioses formés par millilitre de sérum (par heure, à 38°C).*

		Substrat		Rapport	
		F. 1-P.	F. 1-6-P.	$\frac{\text{F. 1-6-P.}}{\text{F. 1-P.}}$	
Hépatites	Expérimentale	Souris .....	34	50	1,4
		Rat .....	20	70	3,5
	Humaines .....		17	58	3,4
			1,4	3,8	2,7
			4,3	7,6	1,8
Myopathies	de la souris (pool de 4 animaux).....	0,3	18	60	
	humaines .....	< 0,1	15	> 100	
		< 0,1	12	> 100	
Rats traités par la désoxycorticostérone .....		1	32	32	
		0,5	56	112	
Souris normales (pool de 5 animaux).....		0,3	6,4	21	



*Conclusions.* — Nos résultats, concluant à deux types d'aldolase présents dans le sérum, dans diverses conditions physiopathologiques, permettent de poser les bases de l'identification de l'origine tissulaire d'un enzyme sérique.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Arch. Intern. Physiol.*, **61**, 1953, p. 260.

(<sup>2</sup>) *Biochem. Z.*, **314**, 1943, p. 149.

(<sup>3</sup>) G. T. CORI, S. OCHOA, M. SLEIN et C. F. CORI, *Biochim. Biophys. Acta*, **7**, 1951, p. 304.

(<sup>4</sup>) *Le Métabolisme du Fructose*, Arscia, Bruxelles, 1957.

(<sup>5</sup>) *J. Biol. Chem.*, **177**, 1949, p. 859.

(<sup>6</sup>) Le substrat n'étant pas à saturation, on ne peut obtenir la vitesse maxima décrite par Hers.

(Travail du Laboratoire de Recherches de Biochimie médicale,  
Hôpital des Enfants-Malades, Paris.)

**PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Modifications chez le Cheval, du taux des glycoprotéines sériques au cours d'une immunisation par l'anatoxine tétanique.** Note (\*) de M. **ALBERT DELAUNAY**, M<sup>lle</sup> **MICHELLE HENON**, M. **PIERRE BRUYET**, M<sup>me</sup> **CHRISTIANE MEIGNIEN** et M. **PIERRE REGULARD**, transmise par M. Gaston Ramon.

Depuis 1947, de multiples recherches ont été consacrées, chez l'Homme, à l'étude des glycoprotéines sériques. Les expériences faites chez l'animal sont, en revanche, beaucoup moins nombreuses. Rares, notamment, sont les auteurs qui ont pensé à examiner les modifications de ces corps apportées par une immunisation. Les facilités dont nous disposons à cet égard (présence à nos côtés de nombreux animaux producteurs de sérums thérapeutiques) nous ont incités à aborder cette question.

**1. Mode opératoire.** — Trois séries d'expériences ont été faites, au cours de 1956 et au début de 1957. Chaque série comprenait quatre chevaux. Ces animaux, neufs au départ, étaient immunisés par l'anatoxine et la toxine tétaniques (additionnées d'alun). Nous donnerons ici, en exemple, le protocole d'une série d'immunisations (les résultats portés, plus loin, dans notre tableau ont été obtenus avec le sérum d'un cheval faisant partie de cette série). Dates et quantités d'anatoxine injectée : 25 juin, 5 ml; 27 juin, 10 ml; 29 juin, 15 ml; 2 juillet, 20 ml; 4 juillet, 40 ml; 6 juillet, 60 ml; 9 juillet, 80 ml. Dates et quantités de toxine injectée : 11 juillet, 120 ml; 13 juillet, 160 ml; 16 juillet, 200 ml; 19 juillet, 250 ml. Quelques injections de rappel ont été faites ultérieurement. Des échantillons de sérum ont été recueillis le 25 juin (avant l'injection de vaccin), puis le 27 juin, les 2, 9, 16 et 26 juillet, le 12 octobre, enfin le 21 novembre 1956.

Dans ces échantillons, les glycoprotéines totales ont été dosées par la méthode au tryptophane de Shetlar (<sup>1</sup>), les glycoprotéines perchlorosolubles également par la méthode de Shetlar (<sup>2</sup>). Le dosage des hexosamines dans les glycoprotéines totales ou perchlorosolubles a été fait par la méthode de Elson et Morgan (<sup>3</sup>).

Corrélativement, nous avons estimé, par les méthodes courantes, la teneur des sérums en protéines totales et en cholestérol, nous avons dosé la tyrosine des glycoprotéines perchlorosolubles. Enfin, appliquant nos observations faites naguère avec le salicylate (<sup>4</sup>), nous avons examiné la rapidité avec laquelle ce sel, ajouté à dose forte (10 %) à un sérum, provoque la gélification de celui-ci quand on le chauffe 1 h à 56°.

Il va sans dire que tous ces examens ont été complétés par une mesure du titre des sérums correspondants en antitoxine tétanique.

2. *Résultats.* — Nous avons reporté, dans le tableau suivant, les résultats que nous avons obtenus, en étudiant le sérum de cheval n° 728, appartenant à notre seconde série d'immunisations, et vacciné par l'anatoxine et la toxine tétaniques.

	25 juin.	27 juin.	2 juillet.	9 juillet.	16 juillet.	26 juillet.	12 octobre.	21 novembre.
Degré de gélification donnée par le salicylate ( <sup>a</sup> ).....	+	+	+++	++++	++++	++++	++++	++++
Teneur en glycoprotéines totales ( <sup>b</sup> )..	125	125	175	200	212	225	180	180
» en hexosamines des glycoprotéines totales ( <sup>c</sup> ).....	104,5	113	140	180	203	174	190	167
Teneur en glycoprotéines perchlorosolubles ( <sup>b</sup> ).....	12	10,15	13	9	8,75	7	2,8	3,6
Teneur en hexosamines des glycoprotéines perchlorosolubles ( <sup>c</sup> ).....	3,7	3	5	3,7	4,4	2,6	1,7	1,7
Teneur en tyrosine des glycoprotéines perchlorosolubles ( <sup>c</sup> ).....	2	1,9	2,8	2	1,7	1,5	1,5	1,8
Teneur en protéines totales ( <sup>d</sup> ).....	58,5	58,5	67,5	73	—	81	64	68
» en cholestérol ( <sup>d</sup> ).....	1	0,88	0,9	0,83	—	0,70	0,77	—
» en antitoxine tétanique ( <sup>e</sup> )..	<15	<15	25	200	780	1550	1380	850

(<sup>a</sup>) ++++ indique une gélification totale du sérum.

(<sup>b</sup>) Teneur exprimée en milligrammes de galactose-mannose pour 100 ml de sérum.

(<sup>c</sup>) Teneur exprimée en milligrammes pour 100 ml de sérum.

(<sup>d</sup>) Teneur exprimée en grammes pour 1000 ml de sérum.

(<sup>e</sup>) Teneur exprimée en unités internationales.

A la lecture de ce tableau, plusieurs faits se dégagent nettement :

1° En premier lieu, ce qui pouvait être tout à fait attendu, l'augmentation de la teneur du sérum en antitoxine tétanique;

2° Fait aussi satisfaisant, l'apparition d'une gélification du sérum chauffé sous l'influence du salicylate. Nous pouvons confirmer, ainsi, nos observations antérieures (<sup>4</sup>);

3° Ce qui frappe non moins, et qui est nouveau, est l'augmentation progressive (et finalement marquée) du taux des glycoprotéines totales et des hexosamines présentes dans ces glycoprotéines. Ce taux, cependant, après avoir atteint un palier, tend progressivement à redescendre (il est intéressant de noter un état de chose analogue avec l'antitoxine);

4° Le taux des protéines totales suit un même ordre de fluctuations;

5° En revanche, on observe une chute des glycoprotéines perchloro-

solubles (leur teneur en hexosamines n'offrant pas de modifications significatives);

6° Légère chute de la teneur en tyrosine des mêmes glycoprotéines. Chute également de la teneur du sérum en cholestérol.

L'ensemble de ces faits n'est, en aucune façon, l'attribut du sérum que nous venons d'étudier en détail. Nous les avons retrouvés avec les sérums provenant des chevaux qui appartenaient à la même série ou aux deux autres séries d'immunisations. Ils sont, on peut le dire, *constants*. Nous les avons retrouvés encore en examinant le sérum de chevaux vaccinés par l'anatoxine diphtérique et, aussi, celui de lapins vaccinés par des bacilles typhique ou paratyphiques ou des cellules de levure. Par là, nos résultats confirment tout à fait ceux des auteurs qui s'étaient penchés déjà sur la question (\*), et ceci n'est pas dénué d'intérêt car le matériel utilisé par nous était neuf.

Ce qu'il importe de retenir, c'est évidemment l'*augmentation progressive et importante du taux des glycoprotéines totales*. Elle reflète celle du taux de l'anticorps. Nous cherchons en ce moment à établir quelle est, de ce phénomène, la signification.

(\*) Séance du 5 août 1957.

(1) M. R. SHETLAR, J. V. FOSTER et coll., *Cancer Res.*, 9, 1949, p. 515.

(2) M. R. SHETLAR, J. V. FOSTER et coll., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 67, 1948, p. 125.

(3) L. A. ELSON et W. T. J. MORGAN, *Bioch. J.*, 27, 1933, p. 1824.

(4) A. DELAUNAY et C. DE ROQUEFEUIL, *Rev. Immunol.*, 18, 1954, p. 230.

(5) R. N. HAMMERSTROM, F. H. ADAMS, J. BUSSMAN et C. W. LILLEHEI, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 79, 1952, p. 527; W. J. KUHN, *J. Exp. Med.*, 100, 1954, p. 485; H. E. WEIMER, J. REDLICH-MOSHIN et E. L. NELSON, *J. Immunol.*, 74, 1955, p. 243; H. E. WEIMER, E. JAMESON, J. REDLICH-MOSHIN, F. A. QUINN et E. L. NELSON, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 88, 1955, p. 571; H. E. WEIMER, J. REDLICH-MOSHIN, F. A. QUINN et E. L. NELSON, *J. Immunol.*, 78, 1957, p. 1.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

---

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 AOUT 1957.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE CAULLERY.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Mesures de probabilité sur l'espace de Banach*  $C[0,1]$ . Note (\*) de M. JOSEPH KAMPÉ DE FÉRIET.

Dans une Note (1) antérieure, ayant construit une classe de mesures de probabilité sur tout espace de Banach admettant une base dénombrable, nous avons défini, comme application, des mesures sur  $C[0,1]$  : presque tout échantillon  $x(t)$  est une fonction continue à variation bornée; ces mesures sont donc, en quelque sorte, complémentaires de celle de N. Wiener, pour laquelle, presque sûrement, un échantillon n'est pas à variation bornée. Pour être certains que  $x(t)$  serait suffisamment régulière, nous imposons aux variables aléatoires  $\eta_n$  la condition :

$$\sum_{n=1}^{+\infty} E(|\eta_n|) < +\infty.$$

Nous nous proposons de montrer, qu'en utilisant une condition plus faible, notre méthode reste valable et permet d'élargir suffisamment la classe des mesures de probabilité, pour qu'elle contienne également, comme cas particulier, celle de N. Wiener.

1. Nous introduirons, d'abord, une notation qui simplifiera les énoncés : étant donné un entier  $n > 0$ , nous dirons que  $n \in N_q$  si

$$(1) \quad 2^{q-1} \leq n < 2^q \quad (q = 1, 2, \dots);$$

à tout entier  $n > 0$  correspond biunivoquement le couple d'entiers  $(q_n, p_n)$  tels que

$$(2) \quad n = 2^{q_n-1} + p_n \quad (p_n = 0, 1, \dots, 2^{q_n-1} - 1).$$

Avec cette notation : *a.* les points  $t_n$  correspondant aux partitions dyadiques de  $[0, 1]$  s'écrivent

$$(3) \quad t_n = (2p_n + 1)2^{-q_n} \quad (n = 1, 2, \dots);$$

*b.* les fonctions  $e_n(t)$ , constituant une base dans l'espace de Banach  $(^2)$   $C_0[0, 1]$ , sont définies par

$$(4) \quad \begin{cases} e_n(t) = 0 & [0 \leq t \leq p_n 2^{1-q_n}, (p_n + 1)2^{1-q_n} \leq t \leq 1], \\ e_n(t) = 2^{q_n} [t - p_n 2^{1-q_n}] & [p_n 2^{1-q_n} \leq t \leq (2p_n + 1)2^{-q_n}], \\ e_n(t) = 2^{q_n} [(p_n + 1)2^{1-q_n} - t] & [(2p_n + 1)2^{-q_n} \leq t \leq (p_n + 1)2^{1-q_n}]; \end{cases}$$

*c.* les coefficients de Fourier de  $x(t) \in C_0[0, 1]$ ,

$$(5) \quad x(t) = \sum_{n=1}^{+\infty} r_n e_n(t)$$

ont comme expression

$$(6) \quad r_n = x\left(\frac{2p_n + 1}{2^{q_n}}\right) - \frac{1}{2} \left[ x\left(\frac{p_n}{2^{q_n-1}}\right) + x\left(\frac{p_n + 1}{2^{q_n-1}}\right) \right].$$

LEMME 1. — *La condition*

$$(A) \quad \sum_{q=1}^{+\infty} \sup_{n \in N_q} |r_n| < +\infty$$

*est suffisante pour que la série (5) converge absolument et uniformément dans  $[0, 1]$  et, par conséquent, pour que  $x(t) \in C_0[0, 1]$ .*

Pour le prouver, il suffit de remarquer que, quel que soit  $t$ , parmi tous les  $e_n(t)$  tels que  $n \in N_q$ , il y en a au plus un qui soit différent de zéro; par conséquent,

$$(7) \quad \sum_{n \in N_q} |r_n| e_n(t) \leq \sup_{n \in N_q} |r_n|.$$

2. THÉORÈME 1. — *Étant donnée une suite de variables aléatoires  $r_1, \dots, r_n, \dots$  non nécessairement indépendantes, telles que*

$$(B) \quad \sum_{q=1}^{+\infty} E \left[ \sup_{n \in N_q} |r_n| \right] < +\infty,$$

*la série (5) est, presque sûrement, absolument et uniformément convergente dans  $[0, 1]$  :*

$$(C) \quad \text{Prob} \left[ x(t) = \sum_{n=1}^{+\infty} r_n e_n(t) \in C_0[0, 1] \right] = 1.$$

En effet, en vertu du critère  $(^3)$

$$\sum_{n=1}^{+\infty} E(|X_n|) < +\infty \Rightarrow \text{Prob} \left[ \sum_{n=1}^{+\infty} |X_n| < +\infty \right] = 1,$$

la condition (B) garantit que (A) est satisfaite presque sûrement; la conclusion (C) résulte alors du lemme.

3. Dans des cas intéressants, on peut s'assurer que le critère (B) est satisfait grâce au :

LEMME 2. — *Étant données  $n$  variables aléatoires  $X_1, \dots, X_n$ , telles que, pour un certain  $r \geq 1$ ,*

$$E(|X_j|^r) = M^{(r)} < +\infty \quad (j = 1, 2, \dots, n),$$

on a

$$(8) \quad M^{(r)} \leq E \left[ \sup_{1 \leq j \leq n} |X_j| \right]^r \leq n^{\frac{1}{r}} [M^{(r)}]^{\frac{1}{r}}.$$

L'inégalité évidente

$$(\sup_{1 \leq j \leq n} |X_j|)^r \leq |X_1|^r + \dots + |X_n|^r$$

donne, en effet,

$$E[(\sup_{1 \leq j \leq n} |X_j|)^r] \leq n M^{(r)};$$

il suffit d'appliquer l'inégalité de Hölder pour obtenir l'inégalité de droite dans (8); quant à l'inégalité de gauche, elle est triviale.

THÉOREME 2. — *Étant donnée une suite de variables aléatoires  $\tau_1, \dots, \tau_n, \dots$ , non nécessairement indépendantes, telles que pour un  $r \geq 1$ ,*

$$(9) \quad E(|\tau_n|^r) = M_q^{(r)} \quad (n \in \mathbb{N}_q, q = 1, 2, \dots),$$

la condition

$$(B') \quad \sum_{q=1}^{q-1+\infty} 2^{\frac{q}{r}} [M_q^{(r)}]^{\frac{1}{r}} < +\infty$$

est suffisante pour que la conclusion (C) soit vraie.

On l'établit en remarquant que, le nombre des  $n \in \mathbb{N}_q$  étant  $2^{q-1}$ , (8) et (9) donnent

$$E \left[ \sup_{n \in \mathbb{N}_q} |\tau_n| \right]^r \leq 2^{\frac{q-1}{r}} [M_q^{(r)}]^{\frac{1}{r}}.$$

4. Supposons maintenant que les  $\tau_n$  soient des variables aléatoires normales telles que

$$(10) \quad E(\tau_n) = 0, \quad E(\tau_n^2) = \sigma_q^2 \quad (n \in \mathbb{N}_q),$$

on a, pour tout  $r \geq 1$ ,

$$M_q^{(r)} = K_r \sigma_q^r \quad (K_r = \text{const. numérique}).$$

Donc, il suffit qu'il existe une valeur de  $r \geq 1$ , telle que

$$(B'') \quad \sum_{q=1}^{q-1+\infty} 2^{\frac{q}{r}} \sigma_q < +\infty$$

pour que l'on puisse appliquer le théorème 2. En particulier :

THÉOREME 3. — *Étant donnée une suite de variables aléatoires normales  $\eta_1, \dots, \eta_n, \dots$  indépendantes ou non, dont les moyennes sont nulles et dont les variances ont pour valeur*

$$(11) \quad E(\eta_n^2) = 2^{-2q} \sigma^2 \quad (n \in \mathbb{N}_q),$$

la conclusion (C) est vraie quel que soit  $\alpha > 0$ .

En effet, la condition (B'') est satisfaite pour  $r > 2/\alpha$ .

5. Considérons le cas  $\alpha = 2$ , les variables aléatoires normales  $\eta_n$  étant supposées indépendantes; il est aisé de montrer que la fonction aléatoire  $x(t)$  correspondante est identique à la fonction du mouvement brownien, sous la forme où elle a été construite par Paul Lévy (\*). En effet, dans la série (5) les sommes partielles

$$x_n(t) = \sum_{j=1}^{j=n} \eta_j e_j(t)$$

sont représentées par des lignes polygonales  $P_n$ , ayant pour sommets les  $n$  points  $A_j = [t_j, x(t_j)]$  ( $j = 1, 2, \dots, n$ );  $P_{n-1}$  étant tracée,  $P_n$  a les mêmes sommets  $A_1, \dots, A_{n-1}$ , plus un sommet  $A_n$  d'abscisse  $t_n$ , et dont l'ordonnée est donnée par (6)

$$x(t_n) = x\left(\frac{2p_n+1}{2^{q_n}}\right) = \eta_n + \frac{1}{2} \left[ x\left(\frac{p_n}{2^{q_n-1}}\right) + x\left(\frac{p_n+1}{2^{q_n-1}}\right) \right].$$

En vertu des hypothèses,  $\eta_n$  est une variable aléatoire normale, indépendante de  $\eta_1, \dots, \eta_{n-1}$  (qui ont servi à déterminer  $P_{n-1}$ ) et telle que  $E(\eta_n^2) = 2^{-2q_n} \sigma^2$ . Cette construction de la suite des lignes polygonales  $P_1, \dots, P_n$ , reproduit exactement la marche suivie par P. Lévy. Mais il est à noter que notre démonstration de la convergence  $x_n(t) \rightarrow x(t) \in C_0[0, 1]$  reste valide, même si les  $\eta_n$  ne sont pas indépendantes.

Comme la définition de la fonction aléatoire du mouvement brownien de P. Lévy est équivalente à celle de la mesure de N. Wiener sur  $C_0[0, 1]$ , il est clair que notre classe de mesures contient cette dernière comme cas particulier.

(\*) Séance du 12 août 1957.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2450.

(2)  $C_0[0, 1]$  est l'espace de Banach des fonctions  $x(t)$  continues dans  $[0, 1]$  et telles que  $x(0) = x(1) = 0$ , la norme étant celle de la convergence uniforme; comme on passe de  $C_0[0, 1]$  à  $C[0, 1]$  par l'artifice trivial utilisé dans notre Note antérieure, nous opérons toujours dans  $C_0$  pour simplifier l'écriture.

(3) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1850.

(4) *Processus stochastiques et mouvement brownien*, Gauthier-Villars, Paris, 1948, exposé d'ensemble, où se trouve la bibliographie de ses travaux antérieurs.

## CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

*Introduction au génie nucléaire*, publiée sous la direction de THOMAS REIS.  
T. I : *Physique et calcul des réacteurs nucléaires*, par THÉO KAHAN et MAURICE GAUZIT.  
T. II : *Contrôle et protection des réacteurs nucléaires*, par MAURICE GAUZIT et THÉO KAHAN.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Un système de postulats pour le calcul des prédicats.*  
Note (\*) de M. **JEAN PORTE**, transmise par M. Gaston Julia.

Le système de postulats pour le calcul des prédicats du premier ordre présenté par Quine dans *Mathematical logic* (1940) est équivalent à un système dont les postulats ont des énoncés plus simples, et qui utilise (comme le système de Quine) le « modus ponens » comme seule règle de déduction.

Il existe plusieurs formulations du « calcul des prédicats du premier ordre ». Choisissons une formulation dans laquelle :

— *l'alphabet* contient uniquement les « symboles » suivants :  $\neg$  (à interpréter comme négation),  $\supset$  (implication),  $\forall$  (quantificateur universel),  $\mathfrak{s}_0$  variables,  $\mathfrak{s}_0$  symboles propositionnels,  $\mathfrak{s}_n$  symboles de prédicats de degré  $n$  (pour chaque entier  $n \geq 1$ ) <sup>(1)</sup>;

— les *formules* (formules « bien formées » au sens de Church, 1956, § 07) peuvent contenir des occurrences libres et des occurrences liées de la même variable; une formule est dite « *close* » si elle ne contient que des variables liées;

— une formule peut être une *thèse* (ou « théorème » au sens de Church, 1956, § 07), même si elle n'est pas close.

Alors on peut tirer de Quine (1940) le système suivant de postulats pour définir les thèses de ce système formel. « A », « B », ... désignant des formules quelconques, « x », « y », ... désignant des variables quelconques, le système de postulats est le suivant (après quelques modifications triviales du système de Quine 1940) : il y a six schémas d'axiomes, Q1, ..., Q6 et une seule règle R (le « modus ponens »); le signe «  $\vdash$  », qui n'appartient pas au système formel, indique que la formule suivante est une thèse du système formel;



l'expression «  $\mathcal{C}(A)$  » désigne la *clôture* de  $A$  (voir ci-dessous); le signe «  $\mathcal{C}$  » n'appartient pas non plus au système formel.

- (I)  $\left\{ \begin{array}{l} Q1 : \text{Si } A \text{ est une formule tautologique, alors : } \vdash \mathcal{C}(A), \\ Q2 : \vdash \mathcal{C}(\forall x \forall y A \supset \forall y \forall x A); \\ Q3 : \vdash \mathcal{C}(\forall x (A \supset B) \supset (\forall x A \supset \forall x B)); \\ Q4 : \text{Si } x \text{ n'a pas d'occurrence libre dans } A, \text{ alors :} \\ \quad \vdash \mathcal{C}(A \supset \forall x A); \\ Q5 : \text{Si } B \text{ ne diffère de } A \text{ qu'en ce qu'elle contient des occurrences libres} \\ \quad \text{de } y \text{ partout où } A \text{ contient des occurrences libres de } x, \text{ alors :} \\ \quad \vdash \mathcal{C}(\forall x A \supset B); \\ Q6 : \vdash \forall x A \supset A; \\ R : \text{Si } \vdash A \supset B \text{ et si } \vdash A \text{ alors } \vdash B. \end{array} \right.$

Le schéma  $Q6$  a été ajouté au système de Quine (1940) pour qu'une formule non close puisse être une thèse. La notion de « tautologie » est définie dans Quine (1940), de même que la notion de « clôture ».  $Q1, \dots, Q6$  sont des schémas d'axiomes et non des règles, parce ce que l'ensemble (infini) des formules contenues dans chacun de ces schémas est un ensemble récursif. Le schéma  $Q5$  peut être appelé « l'axiome de substitution »; son énoncé est assez lourd : il revient à dire que la substitution de  $y$  à  $x$  n'est « permise » que si aucune occurrence de  $y$  ne se trouve dans le « champ d'action » (en anglais : « scope », voir Church, 1956, § 39) d'un quantificateur en  $x$ . Ce qui suit a essentiellement pour but de simplifier l'énoncé des axiomes.

Berry 1941 et Fitch 1941 ont montré que le schéma  $Q2$  devient démontrable, si l'on modifie légèrement la définition de la « clôture » d'une formule (voir Quine, 1951, § 16-17). Dans ce qui suit j'adopterai la définition de la « clôture » donnée par Berry et adoptée par Quine (1951). «  $\mathcal{F}_x^y(A)$  » désignera la formule obtenue en remplaçant dans  $A$  chaque occurrence libre de  $x$  par une occurrence de  $y$ .

- (II)  $\left\{ \begin{array}{l} Q'1a : \vdash \mathcal{C}((A \supset (B \supset C)) \supset ((A \supset B) \supset (A \supset C))), \\ Q'1b : \vdash \mathcal{C}(A \supset (B \supset A)), \\ Q'1c : \vdash \mathcal{C}((\neg A \supset \neg B) \supset (B \supset A)), \\ Q'2 : \vdash \mathcal{C}(\forall x \forall y A \supset \forall y \forall x A), \\ Q'3 : \vdash \mathcal{C}(\forall x (A \supset B) \supset (\forall x A \supset \forall x B)), \\ Q'4 : \text{Si } x \text{ n'a pas d'occurrence libre dans } A, \text{ alors :} \\ \quad \vdash \mathcal{C}(A \supset \forall x A), \\ Q'5a : \text{Si } y \text{ n'a pas d'occurrence liée dans } A, \text{ alors :} \\ \quad \vdash \mathcal{C}(\forall x A \supset \mathcal{F}_x^y(A)), \\ Q'5b : \vdash \mathcal{C}(\forall x A \supset A), \\ Q'6 : \vdash \forall x A \supset A, \\ R : \text{Si } \vdash A \supset B \text{ et si } \vdash A, \text{ alors } \vdash B. \end{array} \right.$

Dans ces conditions, on peut montrer que le système de postulats ci-dessus (I) est équivalent au suivant (II).

Il est immédiat que (I) entraîne (II). Inversement, il est facile de montrer que  $Q'1a$ ,  $Q'1b$  et  $Q'1c$  peuvent remplacer  $Q1$ . Pour prouver l'équivalence de (I) et de (II), l'essentiel de la démonstration consiste à prouver, en tenant compte des autres postulats, que  $Q5$  peut être dérivé de  $Q'5a$  et  $Q'5b$ .

Dans le système (II), il ne semble pas possible de reproduire la démonstration de Berry (1941) (et Quine, 1951) permettant de dériver  $Q2$  (ou  $Q'2$ ) des autres postulats.

L'avantage du système (II) consiste en ce que l'énoncé des schémas d'axiomes ne fait appel qu'aux notions les plus simples (inexistence d'occurrences libres de  $x$  dans  $A$ , inexistence d'occurrences liées de  $y$  dans  $A$ , substitution d'une variable à toutes les occurrences libres d'une autre variable, clôture d'une formule). De plus, le système (II) conserve ce trait intéressant du système (I) que le *modus ponens* y reste la seule règle de déduction <sup>(2)</sup>.

(\*) Séance du 12 août 1957.

(<sup>1</sup>) Les parenthèses formelles sont inutiles; dans ce qui suit j'utilise des parenthèses non formelles pour désigner commodément certaines formules bien formées, en utilisant les procédés habituels.

(<sup>2</sup>) G. D. W. BERRY, *J. Symb. Logic*, 6, 1941, p. 23-27; ALONZO CHURCH, *Introduction to mathematical logic*, Princeton, 1956; F. B. FITCH, *J. Symb. Logic*, 6, 1941; W. v. O. QUINE, *Mathematical logic*, Cambridge, Mass., Harvard University Press, 1940; W. v. O. QUINE, *Mathematical logic*, revised edition, Cambridge, Mass., Harvard University Press, 1951.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Faisceaux analytiques cohérents sur le produit d'un espace analytique et d'un espace projectif*. Note (\*) de MM. HANS GRAUERT et REINHOLD REMMERT, présentée par M. Louis de Broglie.

En utilisant la théorie des faisceaux analytiques cohérents sur les espaces complexes et la notion d'image directe d'un faisceau analytique due à Grothendieck, on généralise les théorèmes A et B de H. Cartan et J.-P. Serre à une classe d'espaces-produits  $Y \times P_n$ .

1. Soient  $X$ ,  $Y$  des espaces analytiques [au sens de H. Cartan et J.-P. Serre (<sup>1</sup>)]; soit  $\tau : X \rightarrow Y$  une application holomorphe de  $X$  dans  $Y$ . A tout faisceau analytique  $\mathcal{F}$  sur  $Y$ , on associe une image réciproque analytique  $\tau^*(\mathcal{F})$  sur  $X$ , de la manière suivante : désignons comme toujours par  $\mathcal{O}(X)$  [resp.  $\mathcal{O}(Y)$ ] le faisceau des germes de fonctions holomorphes sur  $X$  (resp. sur  $Y$ ), et soient  $\mathcal{G}'$  et  $\mathcal{O}'$  les faisceaux images réciproques de  $\mathcal{F}$  et de  $\mathcal{O}(Y)$  par l'application continue  $\tau : X \rightarrow Y$ . On a un homomorphisme canonique  $j : \mathcal{O}' \rightarrow \mathcal{O}(X)$ , qui associe à tout germe de fonction holomorphe  $f$  au

point  $\tau(x)$  le germe  $f \cdot \tau$  holomorphe au point  $x$ . L'application  $j$  définit sur  $\mathcal{O}(X)$  une structure de faisceau de modules sur le faisceau d'anneaux  $\mathcal{O}'$ . D'autre part,  $\mathfrak{S}'$  est un faisceau de modules sur le faisceau d'anneaux  $\mathcal{O}'$ .

DÉFINITION 1. — Soit  $\mathfrak{F}$  un faisceau analytique sur  $Y$ . On appelle image réciproque analytique de  $\mathfrak{F}$  par l'application holomorphe  $\tau : X \rightarrow Y$  le faisceau  $\tau^*(\mathfrak{F})$  défini par

$$\tau^*(\mathfrak{F}) = \mathfrak{S}' \otimes_{\mathcal{O}'} \mathcal{O}(X)$$

(le produit tensoriel étant pris sur le faisceau d'anneaux  $\mathcal{O}'$ ).

On démontre tout de suite :

PROPOSITION 1. — L'image réciproque analytique  $\tau^*(\mathfrak{F})$  d'un faisceau analytique cohérent  $\mathfrak{F}$  sur  $Y$  est un faisceau analytique cohérent sur  $X$ . Le faisceau  $\tau^*(\mathcal{O}(Y))$  est canoniquement isomorphe à  $\mathcal{O}(X)$ . Si  $\mathfrak{F}$  est le faisceau des germes de sections holomorphes d'un fibré analytique  $V$  à fibres vectorielles de base  $Y$ , alors  $\tau^*(\mathfrak{F})$  est le faisceau des germes de sections holomorphes du fibré  $\tau^*(V)$ , image réciproque de  $V$  par l'application  $\tau : X \rightarrow Y$ .

Lorsque  $X$  est un sous-ensemble analytique de  $Y$ , et  $\tau$  l'injection de  $X$  dans  $Y$ , l'image réciproque analytique  $\tau^*(\mathfrak{F})$  n'est autre que la restriction (analytique) de  $\mathfrak{F}$  à  $X$ .

2. Soit  $\tau : X \rightarrow Y$  une application holomorphe; à tout faisceau analytique  $\mathfrak{S}$  sur  $X$  on associe une suite de faisceaux analytiques  $\tau_q(\mathfrak{S})$  ( $q = 0, 1, 2, \dots$ ) sur  $Y$ , appelée la suite des images directes analytiques de  $\mathfrak{S}$ . On définit  $\tau_q(\mathfrak{S})$  par la donnée d'un préfaisceau. Posons  $T_q(U) = H^q(\tau^{-1}(U), \mathfrak{S})$  pour tout ouvert  $U$  de  $Y$ ;  $T_q(U)$  est un module sur l'anneau des fonctions holomorphes dans  $U$ . Pour  $V \subset U$  désignons par  $r_V^U$  la restriction canonique  $H^q(\tau^{-1}(U), \mathfrak{S}) \rightarrow H^q(\tau^{-1}(V), \mathfrak{S})$ ; la collection  $\{T_q(U), r_V^U\}$  est un préfaisceau analytique sur  $Y$ , pour tout entier  $q \geq 0$ .

DÉFINITION 2. — Le faisceau analytique  $\tau_q(\mathfrak{S})$  défini par le préfaisceau analytique  $\{T_q(U), r_V^U\}$  s'appelle la  $q^{\text{ième}}$  image directe analytique du faisceau  $\mathfrak{S}$  par l'application  $\tau$  (2).

On a un homomorphisme canonique  $(\tau_0(\mathfrak{S}))^t \rightarrow \mathfrak{S}$ , obtenu en associant à toute section de  $\mathfrak{S}$  dans un voisinage de  $\tau^{-1}(\tau(x))$  le germe de section qu'elle définit au point  $x \in X$ . On en déduit un homomorphisme analytique

$$(\tau_0(\mathfrak{S}))^t \otimes_{\mathcal{O}'} \mathcal{O}(X) \rightarrow \mathfrak{S} \otimes_{\mathcal{O}(X)} \mathcal{O}(X) \approx \mathfrak{S},$$

c'est-à-dire un homomorphisme analytique  $\alpha : \tau^*(\tau_0(\mathfrak{S})) \rightarrow \mathfrak{S}$ .

3. Les notions suivantes sont utiles pour énoncer les résultats généraux.

DÉFINITION 3. — On dit qu'un faisceau analytique  $\mathfrak{S}$  sur  $X$  est A-simple pour l'application holomorphe  $\tau : X \rightarrow Y$ , si l'homomorphisme  $\alpha : \tau^*(\tau_0(\mathfrak{S})) \rightarrow \mathfrak{S}$  est surjectif. On dit que  $\mathfrak{S}$  est B-simple pour l'application  $\tau$ , si tous les faisceaux  $\tau_q(\mathfrak{S})$  sont nuls pour  $q > 0$ . On dit que  $\mathfrak{S}$  est simple pour l'application  $\tau$ , si  $\mathfrak{S}$  est A-simple et B-simple.

Si  $Y$  est réduit à un point, dire que  $\mathfrak{S}$  est A-simple revient à dire que les sections holomorphes de  $\mathfrak{S}$  sur  $X$  engendrent le faisceau  $\mathfrak{S}$ ; nous dirons alors que  $\mathfrak{S}$  est un A-faisceau. Dire que  $\mathfrak{S}$  est B-simple signifie que  $H^q(X, \mathfrak{S}) = 0$  pour  $q > 0$ ; nous dirons alors que  $\mathfrak{S}$  est un B-faisceau.

PROPOSITION 2. — *a. Si un faisceau analytique  $\mathfrak{S}$  sur  $X$  est A-simple pour  $\tau$ , et si  $\tau_0(\mathfrak{S})$  est un A-faisceau, alors  $\mathfrak{S}$  est un A-faisceau [on observe que toute section de  $\tau_0(\mathfrak{S})$  sur  $Y$  peut être considérée comme une section de  $\mathfrak{S}$  sur  $X$ ];*

*b. Si un faisceau analytique cohérent  $\mathfrak{S}$  sur  $X$  est B-simple pour  $\tau$ , alors il y a des isomorphismes canoniques  $H^q(X, \mathfrak{S}) \approx H^q(Y, \tau_0(\mathfrak{S}))$  pour  $q \geq 0$  [par conséquent : pour que  $\mathfrak{S}$  soit un B-faisceau, il faut et il suffit que  $\tau_0(\mathfrak{S})$  soit un B-faisceau <sup>(3)</sup>].*

4. Soit  $P_n$  l'espace projectif complexe de dimension  $n$ , et soit  $Y$  un espace analytique quelconque. Soit  $\tau$  la projection  $Y \times P_n \rightarrow Y$ ; soit  $F$  un fibré analytique de base  $Y \times P_n$  et de fibre vectorielle de dimension 1; supposons que  $F$  possède une section holomorphe qui s'annule exactement avec l'ordre 1 sur  $Y \times P_n$  <sup>(4)</sup>. Soit  $\mathcal{F}$  le faisceau des germes de sections holomorphes de  $F$ . Alors :

THÉORÈME 1. — *Soit  $\mathfrak{S}$  un faisceau analytique cohérent sur  $Y \times P_n$ ; soit  $Q$  un ouvert relativement compact de  $Y$ . Alors il existe un entier  $k_0 = k_0(Q, \mathfrak{S}) \geq 0$ , tel que tous les faisceaux  $\mathfrak{S} \otimes \mathcal{F}^k(Q \times P_n)$ , pour  $k \geq k_0$ , soient simples pour l'application  $\tau$ .*

Ce théorème généralise les théorèmes A et B démontrés par J.-P. Serre pour l'espace projectif  $P_n$  <sup>(5)</sup>. Notre démonstration du théorème 1 n'utilise pas le théorème de finitude de H. Cartan et J.-P. Serre <sup>(6)</sup>.

THÉORÈME 2. — *La  $q^{\text{ième}}$  image directe analytique  $\tau_q(\mathfrak{S})$  de tout faisceau analytique cohérent  $\mathfrak{S}$  sur  $Y \times P_n$  est un faisceau cohérent sur  $Y$ .*

A l'aide de ces théorèmes, et en utilisant la proposition 2 ainsi que les théorèmes A et B pour les espaces analytiques holomorphiquement complets, on obtient le :

THÉORÈME 3. — *Soit  $\mathfrak{S}$  un faisceau analytique cohérent sur  $Y \times P_n$ , et soit  $Q$  un ouvert de  $Y$  relativement compact et holomorphiquement complet. Alors il existe un entier  $k_0 = k_0(Q, \mathfrak{S}) \geq 0$  tel que :*

*a. pour  $k \geq k_0$ , les sections holomorphes de  $\mathfrak{S} \otimes \mathcal{F}^k$  sur  $Q \times P_n$  engendrent le faisceau  $\mathfrak{S} \otimes \mathcal{F}^k(Q \times P_n)$ ;*

*b. pour  $k \geq k_0$ , les groupes  $H^q(Q \times P_n, \mathfrak{S} \otimes \mathcal{F}^k)$  sont nuls pour  $q \geq 1$ .*

(\*) Séance du 12 août 1957.

(1) Voir H. CARTAN, *Séminaires* 1951-1952 et 1953-1954; J.-P. SERRE, *Ann. Inst. Fourier*, 6, 1956, p. 1-42.

(2) Cette définition est due à A. Grothendieck.

(3) D'après H. Cartan,  $b$  reste vrai pour tout faisceau  $\mathfrak{S}$ . Si  $\mathfrak{S}$  n'est pas B-simple, on peut comparer les groupes  $H^q(X, \mathfrak{S})$  et  $H^q(Y, \tau_*(\mathfrak{S}))$  en utilisant une suite spectrale.

(<sup>1</sup>)  $P_n^\infty$  désigne l'ensemble des points à l'infini de  $P_n$ ;  $P_n^\infty$  est un espace projectif complexe de dimension  $n - 1$ .

(<sup>2</sup>) Voir H. CARTAN, *Séminaire* 1953-1954, Exp. XVIII-XIX; J.-P. SERRE, *loc. cit.* (lemmes 7 et 8).

(<sup>3</sup>) Voir H. CARTAN, *Séminaire* 1953-1954, Exp. XVII.

GÉOMÉTRIE. — *Contribution à la théorie des objets géométriques spéciaux non différentiels avec plusieurs composantes dans l'espace  $X_m$ . I.* Note de M. OCTAVIAN ÉMIL GEORGHIU, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Forme explicite des fonctions  $f$  de transformation, l'espace  $X_m$  étant rapporté à un pseudo-groupe général de systèmes de coordonnées admissibles. Cas des objets des classes 0 ou 1.

Soit un espace à  $m$  dimensions  $X_m$ , rapporté à un pseudogroupe général de systèmes de coordonnées admissibles  $\mathcal{G}$ . En désignant par  $x^a$  ( $a, b, c = 1, 2, \dots, m$ ) les coordonnées d'un point variable  $P \in X_m$ , dans un système admissible quelconque B des coordonnées, par  $\bar{x}^\alpha$  ( $\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, \dots, m$ ) [les coordonnées du même point P dans un système admissible transformé  $\bar{B}$  [les fonctions de transformation  $\bar{x}^\alpha = \bar{x}^\alpha(x^1, x^2, \dots, x^m)$  sont de classe  $C^v$  avec le jacobien de la transformation  $\Delta = |\partial \bar{x}^\alpha / \partial x^\alpha| \neq 0$ ] et par  $\Omega_{r_1 \dots r_t}^{p_1 \dots p_s}(x^a)$  respectivement  $\bar{\Omega}_{\sigma_1 \dots \sigma_t}^{\alpha_1 \dots \alpha_s}(\bar{x}^\alpha)$  les composantes d'un objet géométrique donné avec plusieurs composantes dans le système B respectivement  $\bar{B}$  dans le point P, nous avons, sous l'hypothèse que  $\Omega_{r_1 \dots r_t}^{p_1 \dots p_s}(x^a)$  est un objet géométrique spécial (<sup>1</sup>) non différentiel (<sup>2</sup>) de classe  $v$ , la règle suivante de transformation :

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} \bar{\Omega}_{\sigma_1 \dots \sigma_t}^{\alpha_1 \dots \alpha_s}(\bar{x}^\alpha) &= f_{\sigma_1 \dots \sigma_t}^{\alpha_1 \dots \alpha_s} \left\{ \Omega_{r_1 \dots r_t}^{p_1 \dots p_s}(x^a); x^a, \bar{x}^\alpha(x^a), \frac{\partial \bar{x}^\alpha}{\partial x^a}, \frac{\partial^2 \bar{x}^\alpha}{\partial x^a \partial x^b}, \dots, \frac{\partial^v \bar{x}^\alpha}{\partial x^{a_1} \dots \partial x^{a_v}} \right\} \\ (p_i, \sigma_i, r_j, \rho_j, a, b, \alpha, a_k &= 1, 2, \dots, m), \end{aligned} \right.$$

où la forme des fonctions  $f$  ne dépend pas du choix particulier des systèmes B et  $\bar{B}$ .

Dans cette Note nous présentons la forme des fonctions  $f$  quand l'objet géométrique spécial non différentiel  $\Omega_{r_1 \dots r_t}^{p_1 \dots p_s}(x^a)$  est de classe zéro respectivement de classe I.

0. *La classe zéro.* — Tous les objets géométriques spéciaux non différentiels de classe zéro, avec  $m^{s+t}$  composantes dans l'espace  $X_m$  sont compris dans les formules

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} f_{\sigma_1 \dots \sigma_t}^{\alpha_1 \dots \alpha_s} \left\{ \Omega_{r_1 \dots r_t}^{p_1 \dots p_s}(x^a); x^a, \bar{x}^\alpha(x^a) \right\} &= K_{\sigma_1 \dots \sigma_t}^{\alpha_1 \dots \alpha_s} \left\{ H_{q_1 \dots q_t}^{l_1 \dots l_s} \left[ \Omega_{r_1 \dots r_t}^{p_1 \dots p_s}(x^a); x^a \right]; \bar{x}^\alpha(x^a) \right\} \\ (p_i, \sigma_i, l_i, r_j, \rho_j, q_j, u, \alpha &= 1, 2, 3, \dots, m), \end{aligned} \right.$$

où les fonctions  $H_{q_1 \dots q_t}^{l_1 \dots l_s}(\dots u_i; x^a)$  sont arbitraires, univoques, continues

et inversibles par rapport aux arguments  $u_1, u_2, \dots, u_{m^{s+l}}$  et les fonctions  $K_{\rho_1 \dots \rho_t}^{\sigma_1 \dots \sigma_s}(u_i; x^a)$  sont les fonctions inverses des fonctions  $H$  par rapport aux  $m^{s+l}$  premières variables. Ces fonctions sont aussi univoques continues et inversibles. Nous avons

$$\begin{aligned} v_i &= H_{q_1 \dots q_t}^{l_1 \dots l_s}(u_1, u_2, \dots, u_{m^{s+l}}; x^a) \\ u_i &= K_{\rho_1 \dots \rho_t}^{\sigma_1 \dots \sigma_s}(v_1, v_2, \dots, v_{m^{s+l}}; x^a) \\ K_{\rho_1 \dots \rho_t}^{\sigma_1 \dots \sigma_s} \{ H_{q_1 \dots q_t}^{l_1 \dots l_s}(u_1, u_2, \dots, u_{m^{s+l}}; x^a); x^a \} &= u_i. \end{aligned} \quad (i = 1, 2, \dots, m^{s+l}),$$

Donc dans le cas  $v = 0$  la loi de transformation (1) dépend de  $m^{s+l}$  fonctions arbitraires  $H$  des  $m^{s+l} + m$  variables indépendantes. Pour  $m = 1$  nous retrouvons le résultat de M. St. Gołab <sup>(2)</sup> et de M<sup>me</sup> H. Pidek <sup>(3)</sup>.

1. *La classe I.* — Tous les objets géométriques spéciaux non différentiels avec plusieurs composantes de classe I, dans l'espace  $X_m$  sont compris dans les types suivants de formules

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} & f_{\rho} \left[ \Omega_{\rho}(x^a); x^a, \bar{x}^{\alpha}(x^a), \frac{\partial \bar{x}^{\alpha}}{\partial x^a} \right] \\ & = K_{\rho} \{ \Delta^{\omega_1} H_1 [ \Omega_{\rho}(x^a); x^a ], \dots, \Delta^{\omega_n} H_n [ \Omega_{\rho}(x^a); x^a ]; \bar{x}^{\alpha}(x^a) \} \\ & (\rho, r, s = 1, 2, \dots, n; \quad a, \alpha = 1, 2, \dots, m; \quad \omega_1, \dots, \omega_n = \text{const. arbit.}), \end{aligned} \right.$$

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} & f_{\rho_1 \dots \rho_t}^{\sigma_1 \dots \sigma_s} \{ \Omega_{\rho_1 \dots \rho_t}^{p_1 \dots p_s}(x^a); x^a, \bar{x}^{\alpha}(x^a), \frac{\partial \bar{x}^{\alpha}}{\partial x^a} \} \\ & = K_{\rho_1 \dots \rho_t}^{\sigma_1 \dots \sigma_s} \left\{ \Delta^{\omega} H_{z_1 \dots z_t}^{q_1 \dots q_s} [ \Omega_{\rho_1 \dots \rho_t}^{p_1 \dots p_s}(x^a); x^a ] \frac{\partial \bar{x}^{\tau_1}}{\partial x^{p_1}} \dots \frac{\partial \bar{x}^{\tau_s}}{\partial x^{p_s}} \frac{\partial x^{\tau_1}}{\partial \bar{x}^{\tau_1}} \dots \frac{\partial x^{\tau_t}}{\partial \bar{x}^{\tau_t}}; \bar{x}^{\alpha}(x^a) \right\} \\ & (p_i, \sigma_i, q_i, \tau_i, r_j, \rho_j, z_j, \pi_j, a, \alpha = 1, 2, \dots, m; \quad \omega = \text{const. arbit.}), \end{aligned} \right.$$

$$(5) \quad f_{\rho_1 \dots \rho_t}^{\sigma_1 \dots \sigma_s} \{ \Omega_{\rho_1 \dots \rho_t}^{p_1 \dots p_s}(x^a), x^a, \bar{x}^{\alpha}(x^a), \frac{\partial \bar{x}^{\alpha}}{\partial x^a} \} \\ = K_{\rho_1 \dots \rho_t}^{\sigma_1 \dots \sigma_s} \left\{ \frac{ \left\{ \Pi_{\rho_1 \dots \rho_t}^{p_1 \dots p_s} [ \Omega_{z_1 \dots z_t}^{q_1 \dots q_s}(x^a); x^a ] \right. \right. \\ \times \frac{\partial \bar{x}^{\tau_1}}{\partial x^{p_1}} \dots \frac{\partial \bar{x}^{\tau_s}}{\partial x^{p_s}} \frac{\partial x^{\tau_1}}{\partial \bar{x}^{\tau_1}} \dots \frac{\partial x^{\tau_t}}{\partial \bar{x}^{\tau_t}} + \frac{\partial x^m}{\partial \bar{x}^{\tau_1}} \dots \frac{\partial x^m}{\partial \bar{x}^{\tau_t}} \frac{\partial \bar{x}^{\tau_1}}{\partial x^m} \dots \frac{\partial \bar{x}^{\tau_s}}{\partial x^m} \left. \right\}}{ \left\{ H_{\rho_1 \dots \rho_t}^{p_1 \dots p_s} [ \Omega_{z_1 \dots z_t}^{q_1 \dots q_s}(x^a); x^a ] \right. \\ \times \frac{\partial \bar{x}^m}{\partial x^{p_1}} \dots \frac{\partial \bar{x}^m}{\partial x^{p_s}} \frac{\partial x^{\tau_1}}{\partial \bar{x}^m} \dots \frac{\partial x^{\tau_t}}{\partial \bar{x}^m} + \left( \frac{\partial \bar{x}^m}{\partial x^m} \right)^s \left( \frac{\partial x^m}{\partial \bar{x}^m} \right)^t \left. \right\}}; \bar{x}^{\alpha}(x^a) \right\},$$

( $p_i, \sigma_i, q_i, r_j, \rho_j, \pi_j, z_j = 1, 2, \dots, m; m = \text{fixe}$ ; on exclut le cas où tous les indices sont en même temps égaux aux  $m$ , parce que la composante  $\Omega_{m \dots m}^{m \dots m}$  et les fonctions  $H_{m \dots m}^{m \dots m}$  et  $K_{m \dots m}^{m \dots m}$  n'existent plus; les indices qui se répètent dans la même expression font la somme).

Dans (3) les fonctions  $H_r(u_1, \dots, u_n; x^a)$  sont  $n$  fonctions arbitraires, univoques, continues et inversibles par rapport aux premières  $n$  variables  $u_s$  et  $K_{\rho}(u_r; x^a)$  sont les fonctions inverses des fonctions  $H_r$ , elles aussi univoques, continues et inversibles. La loi (1) précisée par les formules (3) contient  $n$  fonctions arbitraires  $H_r$  de  $n + m$  variables et  $n$  constantes arbitraires  $\omega_r$ .

Dans (4) les fonctions  $H_{z_1 \dots z_t}^{q_1 \dots q_s}(\dots u_i \dots; x^a)$  et  $K_{\rho_1 \dots \rho_t}^{\sigma_1 \dots \sigma_s}(\dots u_i \dots; x^a)$  sont

respectivement  $m^{s+l}$  fonctions arbitraires, univoques, continues et inversibles par rapport aux arguments  $u_i$  dont le nombre est de  $m^{s+l}$ . Les fonctions  $K$  sont les fonctions inverses des fonctions  $H$  et réciproquement. La loi (1) explicitée par les formules (4) contient  $m^{s+l}$  fonctions arbitraires  $H$  aux  $m^{s+l} + m$  arguments et une constante arbitraire  $\omega$ .

Dans (5) les fonctions  $H$  et  $K$  sont respectivement  $m^{s+l} - 1$  fonctions arbitraires, univoques, continues et inversibles par rapport aux premiers  $m^{s+l} - 1$  arguments. En inversant le système des fonctions  $H$  on obtient le système des fonctions  $K$  et réciproquement. La loi (1) déterminée par (5) dépend de  $m^{s+l} - 1$  fonctions arbitraires  $H$  de  $m^{s+l} - 1 + m$  variables indépendantes.

(<sup>1</sup>) J. A. SCHOUTEN et J. HAANTJES, *Proc. London Math. Soc.*, 42, 1937, p. 356-376.

(<sup>2</sup>) ST. GOLAR, *Bull. Acad. Polon. Sc. et Lettres*, série A : *Sc. Math.*, 1949, p. 67-72.

(<sup>3</sup>) H. PIŁDEK, *Ann. Polon. Math.*, I, 1, 1954, p. 128-134.

#### ANALYSE COMBINATOIRE. — Calcul automatique des déterminants.

Note (\*) de M. **RENÉ GOUARNÉ**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne un organigramme du calcul du déterminant d'une matrice  $A_{n \times n}$  quelconque par la méthode des cycles (<sup>1</sup>). On note  $\rho(P)a(P)$  le terme de  $|A|$  tel que  $P$  soit la permutation qui change la suite des indices de ligne des éléments facteurs en celle de leurs indices de colonne ( $\rho$ , coefficient de parité,  $a$ , produit d'éléments). Si  $P$  est un cycle (<sup>2</sup>)  $n$ .aire,  $a(P)$  est un terme cyclique  $n$ .aire et  $\rho = \cos(n+1)\pi$  (<sup>3</sup>).

A compte au plus  $p$  éléments non nuls par ligne; on met les  $q$  éléments  $a_{l,c_k}$  de la  $l^{\text{ème}}$  ligne, par exemple, en  $q$  mémoires consécutives  $m_{l,k}$  de rang  $l(p+1)+k$  ( $k \leq q \leq p \leq n$ ). Les  $p+1-q$  mémoires suivantes contiennent 0. Ainsi à toute ligne de  $A$  correspondent  $p+1$  mémoires dont la dernière contient toujours 0; à  $A$  correspond un ensemble  $M$  de  $n(p+1)$  mémoires.

Soit  $\nu(m)$ , ou  $(m)$ , et  $r(m)$  le contenu et le rang d'une mémoire  $m$ ,  $\nu^{-1}(\varphi)$  et  $r^{-1}(\rho)$  les fonctions inverses telles que

$$\nu[\nu^{-1}(\varphi)] = \varphi \quad \text{et} \quad r[r^{-1}(\rho)] = \rho.$$

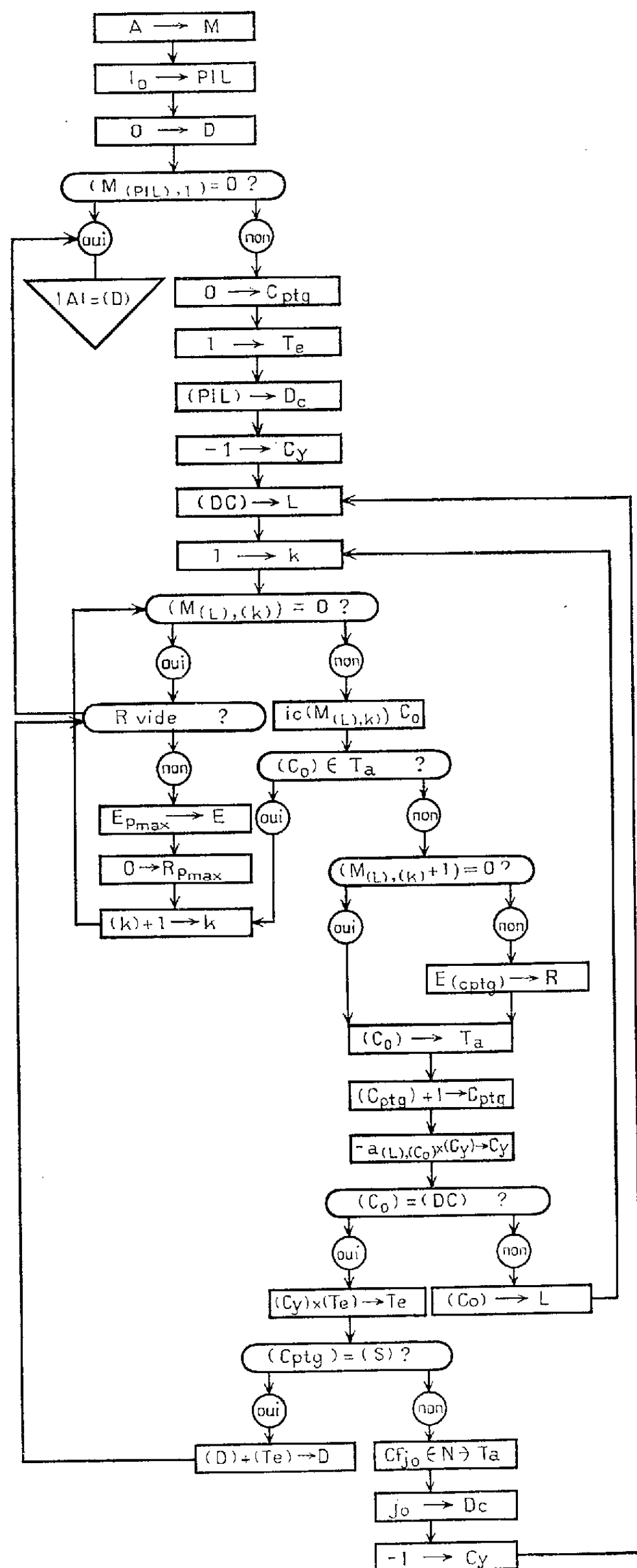
Pour tout élément  $a_{i,k}$  non nuls, on adopte

$$r[\nu^{-1}(i)] = r[\nu^{-1}(a_{i,k})] + \lambda, \quad r[\nu^{-1}(k)] = r[\nu^{-1}(a_{i,k})] + \mu,$$

où  $\lambda$  et  $\mu$  sont des incréments fixes; si la capacité individuelle des mémoires est de  $c$  chiffre,  $n$  en comptant  $\nu$ ,  $i$  et  $k$  peuvent tenir une seule mémoire si  $c \geq 2\nu$ : alors  $\lambda = \mu$ ; de même si l'élément ayant le plus de chiffres en a  $\alpha$ , on peut annuler  $\lambda$  et  $\mu$  si  $c \geq \alpha + 2\nu$ .

*Description et notations.* — Les instructions sont dans des rectangles, sauf celle de fin de calcul incluse dans un triangle. Les tests sont dans un ovale suivi

de deux cercles oui et non. Les flèches reliant ces figures donnent le sens de la succession. On note  $x \rightarrow y$  l'ordre de transfert de  $x$  en  $y$ ;  $x \in y$  indique que  $x$





est en  $\gamma$ ,  $\ni$  est le signe opposé ( $\gamma$  désigne ici une ou plusieurs mémoires).

On met la suite naturelle des  $n$  premiers entiers en  $S$  dans la machine avant le calcul qui débute par  $A \rightarrow M$ . Deux autres instructions préparatoires suivent :  $i_0 \rightarrow \text{PIL}$  met dans une mémoire PIL l'indice de la ligne où commence le développement, et  $0 \rightarrow D$  annule le contenu de la mémoire  $D$  où sera formé  $|A|$  par addition successive des termes. Si le test qui suit a une réponse affirmative, la ligne  $i_0$  a tous ses éléments nuls et  $|A| = (D) = 0$ ; si la réponse est négative, le test est suivi de six instructions faciles à lire : Cptg est une mémoire où sont comptés les facteurs du terme en formation dans la mémoire  $Te$  par accumulation multiplicative des cycles au fur et à mesure que ceux-ci sont calculés dans la mémoire  $Cy$  par accumulation multiplicative des éléments,  $DC$  est la mémoire qui contient le premier indice du cycle en formation,  $L$  et  $k$  enfin sont deux autres mémoires. En cas de réponse positive au test qui suit, on est conduit à un autre «  $R$  vide ? » que nous examinerons plus loin; en cas de réponse négative, la mémoire  $Co$  reçoit l'indice de colonne indiqué et teste son appartenance à  $Ta$ , ensemble de mémoires où sont conservés les indices de colonne des facteurs de  $v(Te)$ . Si  $Co \in Ta$ , la boucle qui suit se lit aisément; si  $Co \ni Ta$ , on rencontre un test dont les deux voies confluent en  $Co \rightarrow Ta$ , la voie négative passant d'abord par  $E_{(Cptg)} \rightarrow R$ .

Dans ce cas, en effet,  $(M_{(L),(k)+1})$  peut être utilisé dans la formation d'un terme au même titre que  $(M_{(L),(k)})$ ; il le sera, après achèvement du terme en cours, à condition de garder, dans un ensemble  $R$  de mémoires, l'état actuel du calcul, état  $E_{(Cptg)}$  caractérisé par la valeur du contenu de Cptg,  $Ta$ ,  $Te$ ,  $Cy$ ,  $DC$ ,  $L$  et  $k$  ( $n + 6$  mémoires). A chaque facteur examiné, il peut être nécessaire de garder un état en  $R$  si l'élément suivant de la même ligne est non nul :  $R$  a, au plus,  $(n - 1)(n + 6)$  mémoires utiles;  $R_p$  désigne la partie de  $R$  concernant l'état  $E_p$ .

On va ensuite aisément jusqu'au test «  $(Co) = (DC) ?$  »; si oui,  $Cy$  contient un produit d'éléments tel que l'indice de colonne du dernier égale l'indice de ligne du premier, c'est-à-dire un terme cyclique dont le signe est correct par construction. Après  $(Cy) \times (Te) \rightarrow Te$ , si  $(Cptg) = n = (S)$ ,  $(Te)$  est un terme et l'on fait  $(D) + (Te) \rightarrow D$ ; si  $(Cptg) \neq (S)$ , l'instruction «  $Cf j_0 \in S \ni Ta$  » fait trouver en  $S$  un entier  $j_0$  non compris en  $Ta$  et  $j_0 \rightarrow DC$  fait de  $j_0$  l'indice initial du cycle qui va être formé.

Revenons à  $(D) + (Te) \rightarrow D$ . On examine  $R$  : s'il est vide,  $|A|$  est en  $D$ ; sinon, on en tire l'état de plus grand  $(Cptg)$ ,  $E_{p_{\max}}$ , pour le mettre en  $E$ , annuler  $R_{p_{\max}}$  qui le contenait et commencer le calcul d'un nouveau terme.

(\*) Séance du 5 août 1957.

(1) R. GOUARNÉ, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 383.

(2) R. GOUARNÉ, voir, par exemple, *Théorie des groupes et ses applications à la chimie*, A. C. E. S., Paris, 1956.

(3) R. GOUARNÉ et I. SAMUEL, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 808.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *L'éther et la Relativité restreinte.*

Note (\*) de M. ASSÈNE DATZEFF, présentée par M. Louis de Broglie.

La Relativité restreinte et sa signification énorme pour la Physique sont suffisamment connues pour qu'il ne soit pas nécessaire de les souligner encore. Mais en même temps elle a fait entrer dans la science une suite de difficultés surtout de nature physique, par exemple les paradoxes connus des contractions mutuelles des longueurs et des dilatations correspondantes des temps dans deux systèmes d'inertie correspondants, qui mènent aussi à des difficultés d'ordre gnoséologique. Aussi la Relativité restreinte est-elle une théorie phénoménologique. Il serait pourtant désirable de lui donner autant que possible une explication plus physique, ayant en vue une structure du champ comme une réalité physique, ce que nous allons essayer à faire ici, à l'aide de l'hypothèse d'un nouvel éther.

La théorie du champ de Faraday-Maxwell considérait l'éther comme une substance fine remplissant tout l'espace et les corps matériels. Toutes les tentatives de lui attribuer une structure mécanique se sont montrées infructueuses. Pendant l'édification de l'électrodynamique des corps en mouvement, toutes les difficultés se sont groupées surtout autour des trois phénomènes suivants : 1° expérience de Michelson; 2° aberration; 3° expérience de Fizeau. Le résultat négatif de l'expérience de Michelson et de toutes les expériences cherchant le mouvement absolu de la Terre exigent que l'éther soit complètement entraîné par les corps en mouvement. L'aberration exige un éther complètement immobile. Le résultat de l'expérience de Fizeau parle en faveur d'un éther qui est partiellement entraîné d'une vitesse  $v' = kv$  [ $v$ , vitesse du corps;  $k = 1 - (1/n^2)$ ;  $n$ , son indice de réfraction]. De telles propriétés contradictoires attachées à l'éther semblent incompatibles, voilà pourquoi la voie d'Einstein qui a rejeté l'éther semble tout à fait naturelle. Mais malgré que la plupart des physiciens considèrent l'éther comme incompatible avec la Relativité restreinte qui, de son côté, est inséparable de la Physique contemporaine, on en reparle dernièrement dans l'électrodynamique quantique sous un autre aspect, par exemple, par les « fluctuations du vide », etc., qui sont en accord avec l'expérience.

La Mécanique classique se sert comme repère d'un corps rigide idéal, que l'on peut prolonger mentalement jusqu'à l'infini. Mais ce n'est qu'une abstraction de la réalité. On doit en tenir compte, en faisant ressortir clairement la différence entre un système de référence ouvert et un système fermé. D'après le principe de la relativité de Galilée, on ne peut déceler le mouvement uniforme d'un système par aucune expérience mécanique dans son intérieur (il s'agit ici en effet d'un système fermé). Mais le mouvement uniforme du système (par

exemple un wagon  $K'$ ) peut toujours être considérée comme provenant du repos après son accélération par une force pendant l'intervalle de temps  $t$ . Au bout de l'intervalle  $t$ , les corps en  $K'$  auront d'autres positions et d'autres vitesses initiales qui détermineront des mouvements appartenant à la même catégorie que ceux du wagon au repos. Donc, en les étudiant, on ne peut pas constater le mouvement uniforme de  $K'$ . Mais en tendant la main ou un appareil hors du wagon, on constate l'effet du vent, donc le mouvement du wagon par rapport à l'air. Ainsi en considérant le wagon comme un système ouvert, le principe de relativité en Mécanique sera privé de sens.

On peut faire des considérations pareilles en électrodynamique, en faisant d'abord une certaine hypothèse sur le caractère physique du champ. En se basant sur nos connaissances du champ, aucun physicien ne doute qu'il s'agit d'une réalité physique. Il semble naturel de le considérer comme une substance à laquelle nous conserverons le nom populaire de l'éther, en lui attribuant certaines propriétés spéciales. Il est immobile dans son ensemble, mais il peut posséder un mouvement de translation.

Soit un corps  $K'$  (un wagon) qui commence à se mouvoir par rapport au corps  $K$  (la Terre) sous l'influence d'une force et qui arrive à un mouvement uniforme de vitesse  $v$  en direction de  $O'X' \equiv OX$ . Pendant son accélération il exerce une certaine action sur l'éther dans un domaine  $\sigma_{K'}$  contenant  $K'$ . (Les dimensions de  $\sigma_{K'}$  ne peuvent pas être fixées actuellement, ce qui n'a pas d'importance.) Nous admettons que dans le domaine fermé  $\sigma_{K'}$  l'éther reçoit la propriété de transmettre la lumière (les phénomènes électromagnétiques) de vitesse absolue (par rapport à l'éther éloigné)  $c + v$  dans la direction  $OX$ ,  $c - v$  dans la direction opposée, etc., de façon que la vitesse relative de la lumière par rapport à  $K'$  sera  $c$  dans toutes les directions.

Il s'ensuit que l'expérience de Michelson (et toutes les expériences cherchant le mouvement absolu) donneront un résultat négatif. Et puisque l'éther en  $\sigma_{K'}$  est immobile, chaque onde plane venant de  $K$  et traversant  $K'$  conserve sa direction par rapport à  $K$ , donc elle s'écarte par rapport à  $K'$ , et l'on aura l'effet de l'aberration. Des considérations simples montrent que l'on aura la formule connue  $\operatorname{tg} \alpha = (v/c)$  ( $v \ll c$ ). Pour traiter l'expérience de Fizeau admettons, d'après les idées de Fresnel, que l'éther dans un corps transparent  $R$  d'indice de réfraction  $n$  aura une densité  $\rho_1 > \rho$ , où  $\rho$  est sa densité dans l'espace libre. Quand le corps  $R$  est en mouvement de vitesse  $v$  il entraîne l'éther dans son intérieur avec une vitesse  $v_1 < v$ . En écrivant la condition de continuité  $\rho_1 v_1 = \rho v$  et en admettant que  $\rho$  soit proportionnelle à  $\varepsilon \mu$  ( $\varepsilon$ , constante diélectrique;  $\mu$ , perméabilité;  $\mu = 1$  ici), alors on trouve  $v_1 = (\rho v / \rho_1) = (v \varepsilon / \varepsilon_1) = (v c_1^2 / c^2) = v / n^2$ . D'ici on a pour la vitesse relative de l'éther en  $R$  par rapport à  $K$  la formule connue  $v - v_1 = vk$ ,  $k = 1 - (1/n^2)$ .

Ainsi peut-on expliquer les trois phénomènes fondamentaux de l'électrodynamique des corps en mouvement, et de même pour les autres effets de cette

nature, c'est-à-dire l'éther doué des propriétés admises est compatible avec la Relativité restreinte. Nous montrerons dans une autre publication que l'on peut en tirer les transformations de Lorentz.

Comme complément des raisonnements de ci-dessus considérons l'expérience mentale suivante. Soit C un corps et loin de C un autre corps A (un wagon) se mouvant uniformément de vitesse  $v$  par rapport à C. Des appareils de Michelson  $M_A$ ,  $M_C$  à l'intérieur de A, resp. C donnent un résultat négatif de l'expérience respective. Considérons une construction  $A_1$  très fine de barres rigides liée rigidement au corps A et portant à son extrémité l'appareil  $M_A$ . Du point de vue de la Relativité restreinte l'appareil  $M_A$  doit toujours montrer un résultat négatif puisqu'il fait partie de A, quoique  $A_1$  peut être de longueur arbitraire et de masse négligeable et que  $M_A$  peut passer dans une proximité arbitraire de C. De son côté l'appareil  $M_C$  lié à C montre également un résultat négatif. Mais du point de vue physique il ne semble pas convaincant que les deux appareils  $M_A$ ,  $M_C$  voisins et en mouvement relatif, montrent également un résultat négatif. A l'aide de l'hypothèse du nouvel éther cette expérience peut être interprétée autrement. Soient  $\sigma_A$ ,  $\sigma_C$  les domaines fermés dans l'éther contenant respectivement A et C. Puisque la construction  $A_1$  possède une masse négligeable, elle aura un effet négligeable sur l'éther loin de A, et l'appareil  $M_A$  au voisinage de C (hors du domaine  $\sigma_A$ ) doit constater le vent d'éther. Ainsi cette expérience mentale conduit-elle à des résultats différents suivant les deux points de vue exposés. Une telle expérience dans des conditions terrestres n'est pas facile, mais elle est en principe possible. Elle pourrait décider en faveur de l'un de ces deux points de vue.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

THERMODIFFUSION. — *Remarque sur la définition des flux de diffusion dans les mélanges binaires.* Note (\*) de M. JACQUES CHANU, transmise par M. Eugène Darmois.

Dans l'étude théorique des phénomènes de diffusion isotherme et thermique, les développements thermodynamiques font appel à la mécanique des milieux continus déformables, où la vitesse barycentrique ( $\bar{v}$ ) observable au centre de gravité O de l'élément de volume et définie par

$$(1) \quad \bar{v} = \sum_1^N \frac{\rho_i \bar{v}_i}{\rho} \quad \left( \rho = \sum_1^N \rho_i \right)$$

( $\rho$  et  $\bar{v}_i$ , densité et vitesse des constituants) joue un rôle fondamental <sup>(1)</sup>, <sup>(3)</sup>.

Ce point de vue offre entre autres l'incontestable avantage d'établir

une liaison directe avec les concepts de base des théories moléculaires des mélanges fluides <sup>(2)</sup>.

Aussi convient-on de définir initialement le flux de diffusion d'un constituant (*i*) par rapport au mouvement du centre de gravité par

$$(2) \quad \bar{J}_i^0 = \rho_i(\bar{v}_i - \bar{v}),$$

flux massique auquel s'applique le principe de la conservation de la masse. Les flux massiques ne sont pas indépendants puisque :

$$(3) \quad \sum_{i=1}^N \bar{J}_i^0 = 0.$$

*A priori*, rien n'oblige à retenir dans la définition des flux de diffusion telle vitesse moyenne plutôt que telle autre, d'autant que dans les conditions d'équilibre mécanique (théorème de Prigogine) la production irréversible d'entropie accompagnant les processus de diffusion demeure invariante, quelle que soit la vitesse moyenne choisie comme vitesse de référence. C'est ainsi que des auteurs ont utilisé les flux de diffusion moléculaire par rapport à une vitesse moléculaire moyenne afin d'obtenir dans leur formalisme des quantités molaires plus conformes aux nomenclatures habituelles. On trouve dans la littérature différentes études critiques de la définition de ces flux <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>. Ainsi Alexander a cherché à concilier les points de vue cinétiques et thermodynamiques en introduisant pour vitesse de référence la vitesse locale du réseau quasi cristallin dans une solution <sup>(5)</sup>.

Dans l'étude de l'effet Soret pur (montage à gradient thermique vertical) les conditions expérimentales nous obligent à nous libérer totalement de la convection <sup>(1)</sup>.

En tout état de cause, la disparition des mouvements de convection doit correspondre à l'annulation d'une certaine vitesse moyenne. Du choix de cette vitesse moyenne dépendra l'interprétation des observations expérimentales.

Nous avons montré ailleurs quelle devait être dans ces conditions la structure des coefficients Soret et l'expression des potentiels de thermodiffusion pour les solutions électrolytiques simples <sup>(2)</sup>.

L'étude des mélanges binaires est un cas simple particulièrement important. Un parallèle étroit peut être établi entre les flux définis par rapport à la vitesse barycentrique et ceux définis par rapport à la vitesse moléculaire moyenne. En particulier, dans l'état d'équilibre Soret, ces flux s'annulent simultanément.

La comparaison des relations linéaires exprimant les flux en fonction des forces qui les provoquent permet d'établir des relations entre les

coefficients phénoménologiques ( $L_{ik}$ ) et les différentes définitions des coefficients de diffusion. On retrouve ainsi une série d'expressions déjà données à maintes reprises.

Il en résulte une conséquence importante pour les quantités de transfert phénoménologiques. Celles-ci s'introduisent comme étant des quantités d'énergie, d'entropie, etc. transportées avec la quantité unitaire de chaque constituant dans un système isotherme. Par suite de l'existence des relations d'Onsager et de celles de Gibbs-Duhem (ou de leur conséquence : théorème de Prigogine dans le cas de l'équilibre mécanique), les quantités de transfert phénoménologiques réduites ne sont pas indépendantes, mais donnent lieu à une relation supplémentaire telle que <sup>(2)</sup>, <sup>(6)</sup>

$$(4) \quad \begin{cases} c_1 \bar{S}_1 + c_2 \bar{S}_2 = 0, \\ \eta_1 \tilde{S}_1 + \eta_2 \tilde{S}_2 = 0, \end{cases}$$

où  $\bar{S}_i = M_i S_i$  est l'entropie de transfert molaire du constituant  $i$ ,  $c_i$  et  $\eta_i$  les titres massiques et fractions moléculaires correspondantes.

Par contre, dans le développement de la théorie cinétique d'Alexander, les quantités de transfert cinétiques doivent être considérées comme indépendantes <sup>(5)</sup>.

(\*) Séance du 12 août 1957.

(<sup>1</sup>) I. PRIGOGINE, *Thèse : Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles*.

(<sup>2</sup>) J. CHANU, *Thèse : Contribution à l'étude de l'effet Soret dans les solutions aqueuses d'électrolytes*, Paris, 1957.

(<sup>3</sup>) S. R. DE GROOT, *Thermodynamics of irreversible processes*, Amsterdam, 1951.

(<sup>4</sup>) G. J. HOOYMAN, H. HOLTAN, P. MAZUR et S. R. DE GROOT, *Physica*, 19, 1953, p. 1095.

(<sup>5</sup>) K. F. ALEXANDER, *Z. phys. Chem. Dtsch*, 203, 1954, p. 181.

(<sup>6</sup>) S. R. DE GROOT, *J. Phys. Rad.*, 8, 1947, p. 193.

MAGNÉTISME. — *Étude paramagnétique des ferrites*  $5 \text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{M}_2\text{O}_3$ , avec  $\text{M} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ . Note (\*) de MM. **ROLAND ALÉONARD** et **JEAN-CLAUDE BARBIER**, transmise par M. Louis Néel.

Étude de la variation thermique, au-dessus du point de Curie, de la susceptibilité paramagnétique des ferrites de gadolinium, dysprosium et erbium du type grenat. La théorie du ferrimagnétisme de L. Néel permet d'interpréter les résultats d'une manière très satisfaisante.

Les échantillons de ferrite  $5 \text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{M}_2\text{O}_3$ , du type grenat découvert par F. Bertaut et F. Forrat (<sup>1</sup>), ont été préparés par M<sup>lle</sup> C. Moesch à partir d'oxydes de pureté supérieure à 99 %.

Dans une Note antérieure (<sup>2</sup>), nous avons décrit les propriétés paramagné-

tiques du ferrite d'yttrium. D'après le modèle proposé par L. Néel <sup>(3)</sup>, l'ion  $Y^{+++}$  n'étant pas magnétique, il s'agit d'un ferrimagnétisme simple avec six ions  $Fe^{+++}$  sur des sites  $24d$  et quatre ions  $Fe^{+++}$  sur des sites  $16a$ . La courbe de variation, en fonction de la température, de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique molaire ( $1/\chi_M$ ,  $T$ ) est du type hyperbolique proposé par L. Néel <sup>(4)</sup>.

Dans les cas où  $M = Gd$ ,  $Dy$  ou  $Er$ , les six ions  $M$  placés sur des sites  $24c$  sont magnétiques. Les ions magnétiques étant alors répartis sur trois catégories de sites, l'approximation du champ moléculaire local fait intervenir six coefficients de champ moléculaire :  $n_{aa}$ ,  $n_{dd}$ ,  $n_{cc}$ ,  $n_{ad}$ ,  $n_{dc}$  et  $n_{ac}$ . En reprenant la méthode de calcul de L. Néel <sup>(4)</sup>, on montre que la variation thermique de  $1/\chi_M$  doit être représentée par une courbe du troisième degré dont l'équation peut se mettre sous la forme

$$(1) \quad \frac{1}{\chi_M} = \frac{1}{\chi_0} + \frac{T}{C} - \frac{\sigma T - a}{T^2 - \theta T + b},$$

$C$  est la constante de Curie théorique,  $\chi_0$ ,  $\sigma$ ,  $\theta$ ,  $a$  et  $b$  dépendent des coefficients de champ moléculaire.

Nous avons étudié la variation de la susceptibilité paramagnétique entre 550 et 1500° K. Comme pour le ferrite d'yttrium, les mesures ont mis en évidence une petite discontinuité au voisinage de 950° K attribuée à la présence d'une faible proportion de  $Fe_2O_3\alpha$  non combiné, de l'ordre de 1 %. Les résultats ont été corrigés d'après les données de R. Pauthenet <sup>(5)</sup>.

Pour tous ces ferrites, les résultats expérimentaux conduisent pour les constantes  $C$  à des valeurs supérieures aux constantes théoriques, discordances que l'on peut attribuer d'après L. Néel <sup>(6)</sup> à la variation thermique des coefficients de champ moléculaire. Si l'on représente, à la température  $T$ , les différentes interactions entre ions magnétiques par des coefficients  $n_{ij}(1 + \gamma T)$ , avec une même valeur de  $\gamma$  pour les différentes interactions, l'équation (1) conserve la même forme. On peut donc tirer les coefficients de champ moléculaire des données expérimentales en écrivant que l'équation (1) est satisfaite pour six couples de valeurs  $\chi_i$ ,  $T_i$ . Mais la précision des mesures n'est pas suffisante pour que cette détermination ait une signification.

Comme les points de Curie des différents ferrites sont très voisins, il semble légitime d'admettre que les valeurs des trois coefficients de champ moléculaire relatifs aux interactions Fe-Fe sont dans tous les ferrites voisines de celles déterminées pour le ferrite d'yttrium. En faisant cette hypothèse, on peut déduire les trois autres coefficients des données expérimentales avec une meilleure approximation.

Pour les différents ferrites, on constate que les interactions Fe—M ou les interactions M—M sont beaucoup plus petites que les interactions Fe—Fe et que l'on ne commet pas une grande erreur en supposant  $n_{cc} = 0$ .

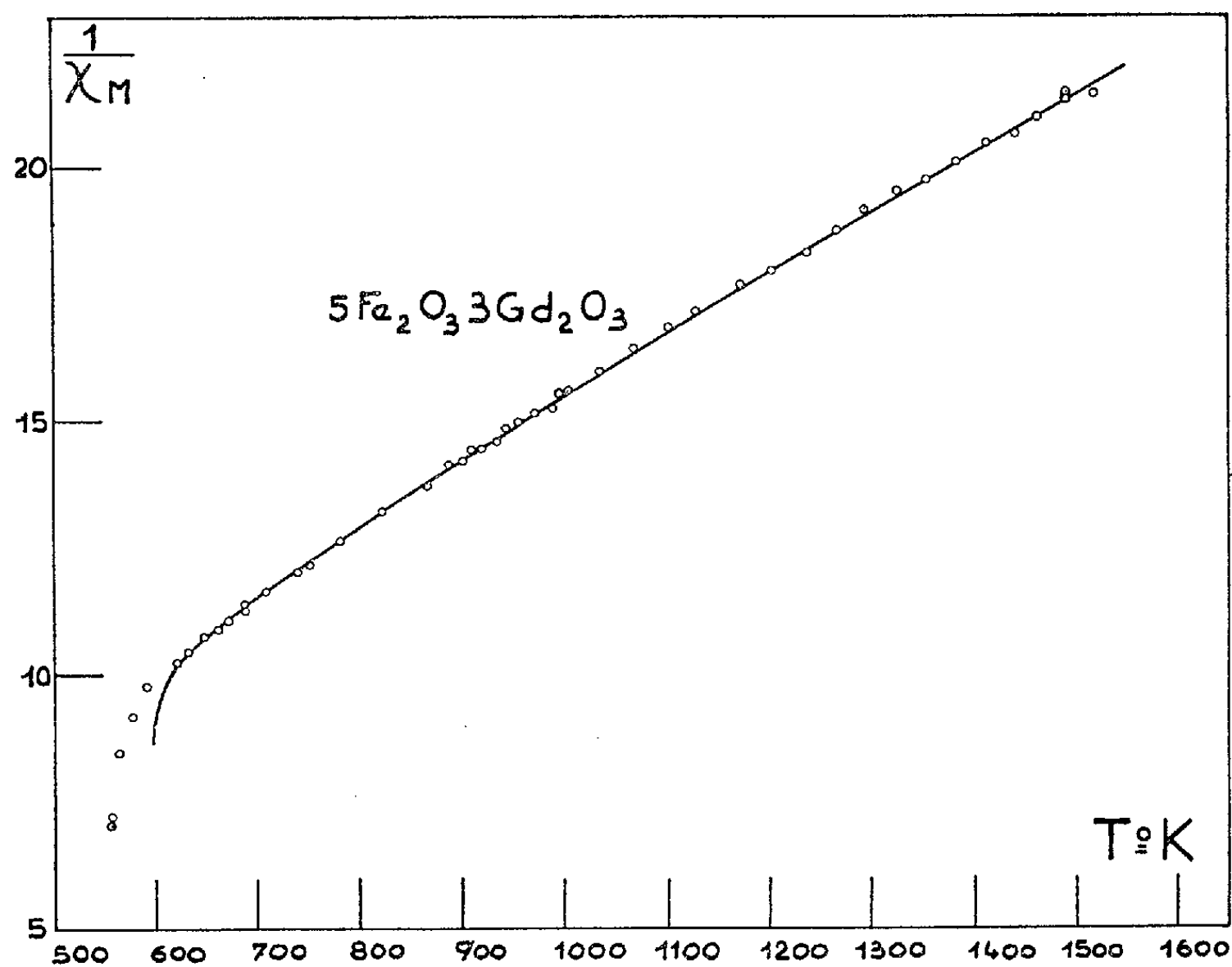


Fig. 1.

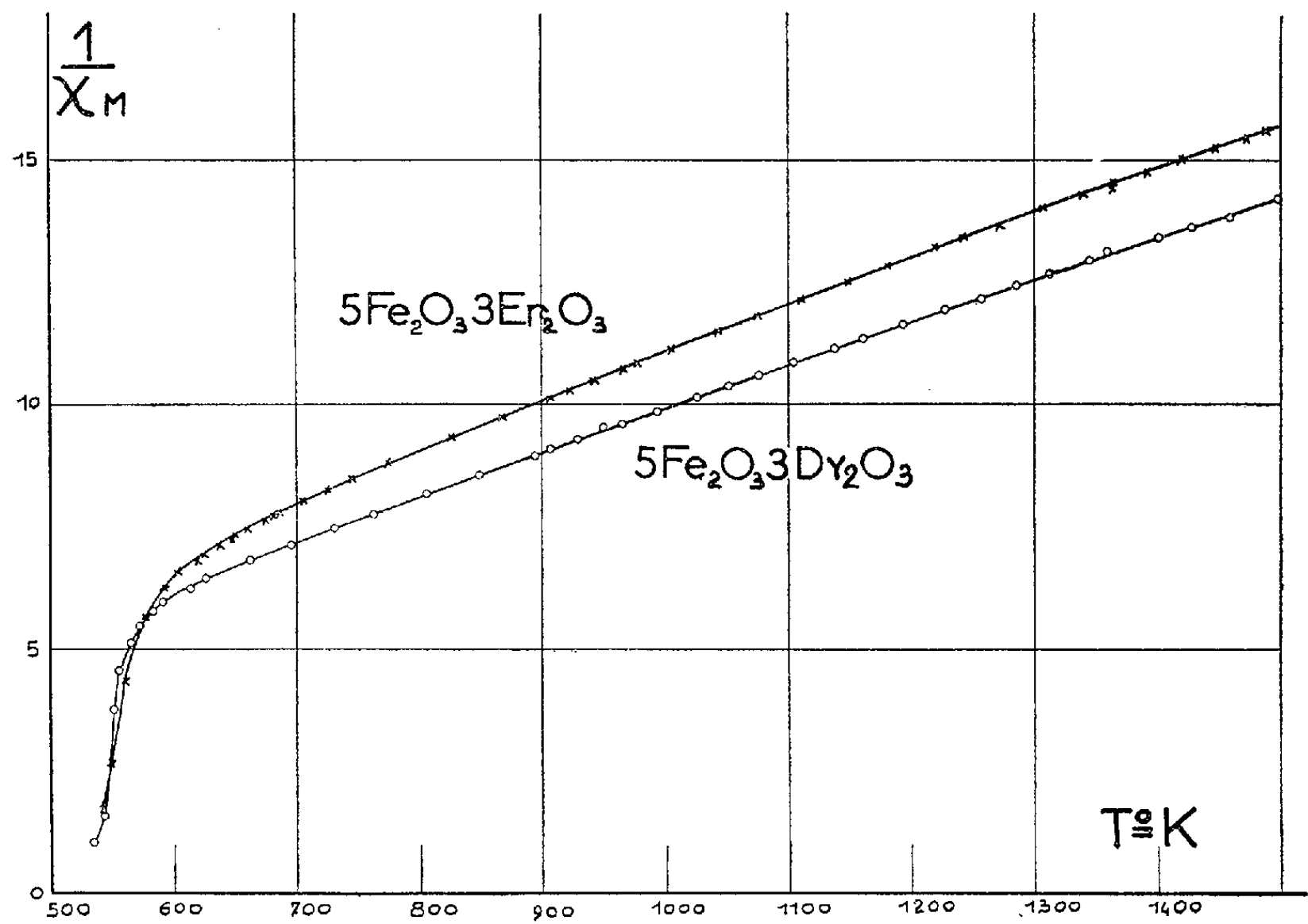


Fig. 2.



Sur la figure 1, nous avons tracé la courbe calculée pour le ferrite de gadolinium en adoptant pour les coefficients les valeurs suivantes :

$$n_{aa} = -352, \quad n_{ad} = 742, \quad n_{dd} = -211, \quad n_{ac} = -20, \quad n_{dc} = 35 \quad \text{et} \quad \gamma = -1.10^{-4}$$

les trois premières étant tirées des expériences sur le ferrite d'yttrium. Sauf au voisinage du point de Curie, les points expérimentaux se placent d'une manière satisfaisante par rapport à la courbe théorique tracée en trait plein.

Sur la figure 2, nous avons représenté les courbes expérimentales  $(1/\chi_M, T)$  des ferrites de dysprosium et d'erbium, d'où l'on déduit de même les valeurs des coefficients  $n_{ac}$  et  $n_{dc}$ . Les valeurs trouvées ont le même ordre de grandeur que celles que R. Pauthenet a obtenues, dans le cas du gadolinium et du dysprosium, à partir de ses mesures de la variation thermique de l'aimantation spontanée au-dessous du point de Curie (<sup>7</sup>).

(\*) Séance du 5 août 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 382.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2531.

(<sup>3</sup>) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 8.

(<sup>4</sup>) *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 137.

(<sup>5</sup>) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2172.

(<sup>6</sup>) *Ann. Inst. Fourier*, 1, 1949, p. 163; *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 258.

(<sup>7</sup>) R. PAUTHENET, *Thèse*, Grenoble, 1957.

ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE. — *Sur l'apparition de régimes anormaux dans certains circuits ferro-résonnants*. Note (\*) de M. **MARIUS PANET**, transmise par M. Louis Néel.

L'auteur, étudiant l'association en série de deux circuits bouchons identiques dont les bobines sont à noyau de fer a constaté que la tension d'alimentation ne se partage également entre eux que si son amplitude est comprise dans certains domaines alternant avec ceux où s'amorcent spontanément les régimes anormaux qu'il décrit en précisant l'influence des paramètres capacité et résistance.

Lorsqu'une chaîne de  $n$  éléments linéaires identiques mis en série est alimentée sous une tension sinusoïdale :  $nu = nU \sqrt{2} \cos \omega t$ , celle-ci se répartit de telle sorte que chaque élément soit soumis à la même tension  $u$ . Les chaînes d'éléments non linéaires peuvent faire exception à cette règle. Pour une série de circuits bouchons, dont chacun comporte un condensateur en parallèle avec une bobine à noyau de fer, plusieurs types de régimes pour lesquels l'équipartition de la tension n'est plus vérifiée, peuvent s'établir. Je laisse de côté provisoirement l'étude de ceux dont la fréquence est un sous-multiple de celle de la source, dont l'établissement doit être provoqué par un « choc électrique ». Leur existence a été signalée par E. Rouelle (<sup>1</sup>) de même que celle d'oscilla-

tions « de fréquence égale à celle de la source ou à un de ses multiples ». Ces dernières, dont les caractères exacts n'ont pas encore été décrits, font seules l'objet de ma présente étude portant sur une chaîne réduite à deux éléments A et B, les caractères essentiels des phénomènes observés n'étant pratiquement pas altérés par l'utilisation d'éléments en nombre plus élevé.

Dans le fonctionnement normal, la tension  $2u$  se partage également entre les deux circuits qui supportent donc respectivement

$$(1) \quad u_A = u_B = u.$$

Les flux dans les enroulements sont alors, en l'absence de toute chute ohmique,

$$(2) \quad \varphi_A = \varphi_B, \quad \text{avec} \quad u = \frac{d(\Delta\varphi)}{dt}.$$

Pour tout fonctionnement anormal, les flux et tensions unitaires prennent des valeurs inégales conformément aux relations

$$(3) \quad u_A = u + \Delta u, \quad u_B = u - \Delta u,$$

$$(4) \quad \varphi_A = \varphi + \Delta\varphi, \quad \varphi_B = \varphi - \Delta\varphi, \quad \text{avec} \quad \Delta u = \frac{d(\Delta\varphi)}{dt},$$

mettant en évidence des « anomalies » de tension et de flux  $\Delta u$  et  $\Delta\varphi$ , *fonctions du temps mais non plus sinusoïdales comme  $u$  et  $\varphi$ .*

On déduit des relations précédentes

$$(5) \quad u_A - u_B = 2 \Delta u = \frac{2 d(\Delta\varphi)}{dt}.$$

L'anomalie de tension apparaît donc à l'état pur aux bornes d'un circuit secondaire constitué par la mise en opposition de deux enroulements portés respectivement par les noyaux A et B. L'anomalie de flux peut être observée à la sortie d'un circuit intégrateur à l'entrée duquel on applique l'anomalie de tension. J'ai entrepris l'étude détaillée de leurs particularités sur deux circuits bouchons admettant comme caractéristiques « tension-courant » à la fréquence de 50 Hz la courbe reproduite en figure 1; chaque condensateur avait une capacité de 12,1  $\mu$ F.

Lorsqu'on élève progressivement la tension d'alimentation, l'apparition des anomalies se produit irréversiblement (elle s'accompagne d'un « chavirement » caractéristique des phénomènes de ferro-résonance). Sous l'effet d'un nouvel accroissement de tension leur amplitude diminue, puis elles disparaissent réversiblement.

Sur la caractéristique « tension-courant » sont indiqués les domaines de stabilité du régime normal (zones non hachurées) séparés par les zones hachurées où se manifestent les anomalies et dont chacune est affectée d'un numéro d'ordre, représentant le nombre de ses alternances contenues dans une demi-période de la tension d'alimentation.

Dans les régions d'irréversibilité, trop étroites pour figurer sur le graphique, les deux régimes adjacents sont possibles.

Le tableau de la figure 1 caractérise l'importance des diverses anomalies en donnant, en fonction de leur numéro d'ordre, l'indication d'un appareil à redresseur mesurant  $\Delta u$  au voisinage de son maximum.

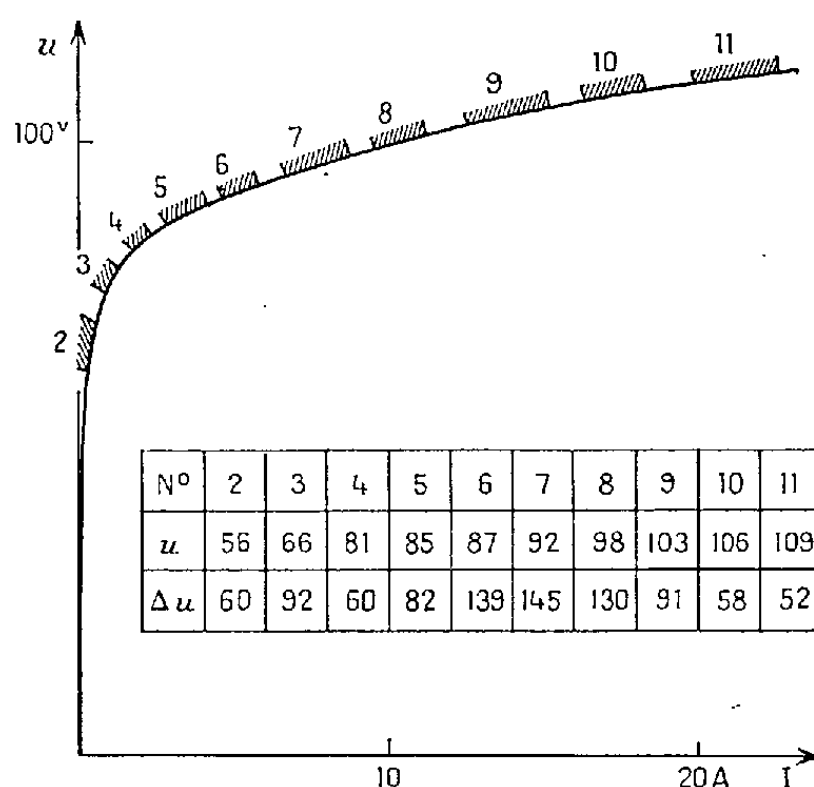


Fig. 1. — Domaines successifs d'instabilité du fonctionnement normal rencontrés par élévation progressive de la tension totale  $2u$ .

Les anomalies de même parité présentent un même aspect général, illustré par l'un des oscillogrammes de la figure 2; ceux-ci, qui s'étendent sensiblement à une période  $T$  de la source, sont relatifs aux anomalies de tension d'ordre 8 et 9. Chacune comporte une alternance de durée relativement

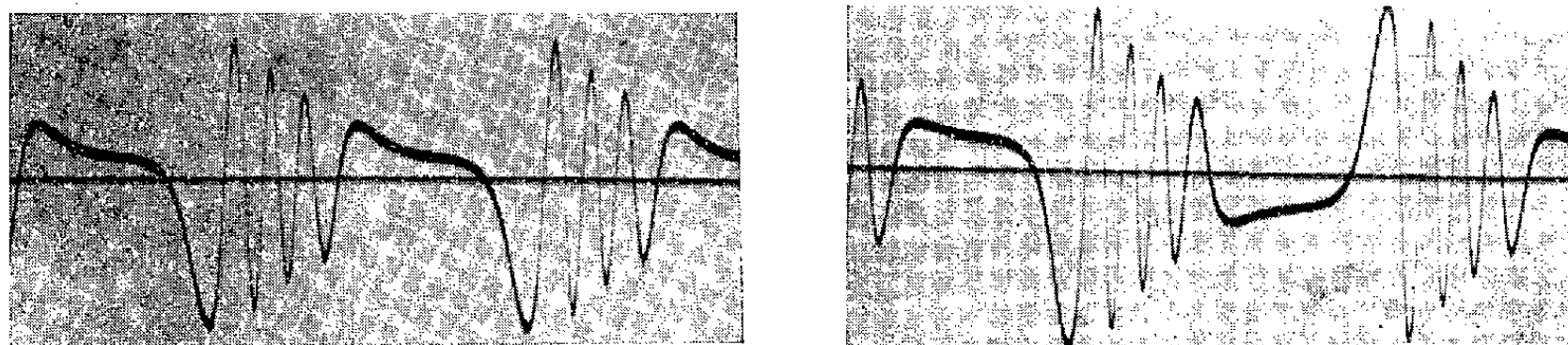


Fig. 2. — Anomalies de tension d'ordre 8 et 9.

grande ( $T/3$  à  $T/5$ ) correspondant à la fraction de période durant laquelle les circuits magnétiques ne sont pas saturés. Les alternances suivantes, de fréquence plus élevée (jusqu'à 25 fois celle de la source) constituent un train d'ondes amorties et correspondent manifestement à la décharge de chaque condensateur sur l'inductance connectée en parallèle, dont la valeur est faible et peu variable tant que le circuit magnétique est saturé. Cette décharge se reproduit à chaque demi-période de la source mais, suivant le nombre d'alter-

nances qu'elle comporte, les charges initiale et finale du condensateur ont des signes identiques ou opposés, de telle sorte que la période globale de l'anomalie est égale à  $T/2$  ou à  $T$ .

Dans le premier cas, les tensions aux bornes des deux circuits bouchons ont, malgré l'inégalité de leurs valeurs instantanées, une même valeur efficace — différente de  $U$  — mais il n'en est plus de même dans le second cas où l'anomalie comporte un terme fondamental.

Si  $\omega_1 = 1/\sqrt{L_1 C}$  est la pulsation d'un circuit bouchon correspondant à l'inductance  $L_1$  de la bobine en régime non saturé et  $\omega$  la pulsation de la source, le numéro d'ordre  $k$  de la première anomalie est déterminé par la double inégalité :

$$(6) \quad \frac{\omega_1}{\omega} < k < \frac{\omega_1}{\omega} + 1$$

( $k = 2$  dans l'exemple de la figure 1).

Les tensions limitant le domaine d'entretien d'une anomalie de rang donné croissent avec la capacité. Pour des valeurs suffisantes de cette dernière, les anomalies peuvent présenter des battements, ou même une irrégularité totale, mais elles reprennent toujours l'aspect précédemment décrit au voisinage de leur disparition réversible.

Une augmentation progressive de la résistance du circuit fait disparaître successivement les anomalies, en commençant par celles de rang le plus élevé.

L'étude théorique des évolutions que doit subir une perturbation de faible amplitude m'a permis de justifier l'existence des domaines successifs d'instabilité du fonctionnement normal. Son exposé fera l'objet d'une prochaine publication.

(\*) Séance du 12 août 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, **187**, 1928, p. 39.

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Étude spectrophotométrique de la décharge lumineuse à travers un mélange équimoléculaire de méthane et de gaz ammoniac.*

Note (\*) de MM. **JOSEPH JANIN**, **GÉRARD PARISOT** et M<sup>lle</sup> **ANDRÉE GAVARINI**, transmise par M. René Perrin.

Les résultats semblent indiquer que le mécanisme de formation de la molécule HCN dans la décharge fait intervenir le radical CH.

Le tube à décharge en verre Pyrex comporte deux tubulures de section rectangulaire disposées suivant un axe perpendiculaire à la direction de la colonne lumineuse; ces ajutages servent à l'arrivée et à l'évacuation du mélange

gazeux. Les électrodes de nickel peuvent être déplacées dans une direction normale à leur plan, ce qui permet d'injecter les gaz dans une zone déterminée de la décharge. Le tube est alimenté par une source de tension redressée et filtrée de 2 000 V. Les mesures ont été effectuées dans les conditions suivantes : pression, 8 mm de mercure; débit gazeux, 2,4 l/h pour chaque gaz; distance des électrodes, 30 mm; intensité du courant et tension aux bornes du tube comprises entre 110 mA, 700 V et 150 mA, 760 V. Ces deux limites sont imposées par la durée d'exposition des clichés et par la présence de décharges d'arc localisées, lorsque l'intensité est élevée.

On enregistre simultanément, dans l'ultraviolet et dans la région visible, les spectres de la zone lumineuse traversée par les gaz. Un filtre à échelon ou un secteur tournant se trouve placé devant la fente des spectrographes. On détermine également la quantité d'acide cyanhydrique formé dans la décharge. A cet effet, les gaz évacués sont condensés dans un piège à air liquide, puis en fin d'opération, absorbés par une solution alcaline; l'acide cyanhydrique est dosé par la méthode de Liebig-Denigès.

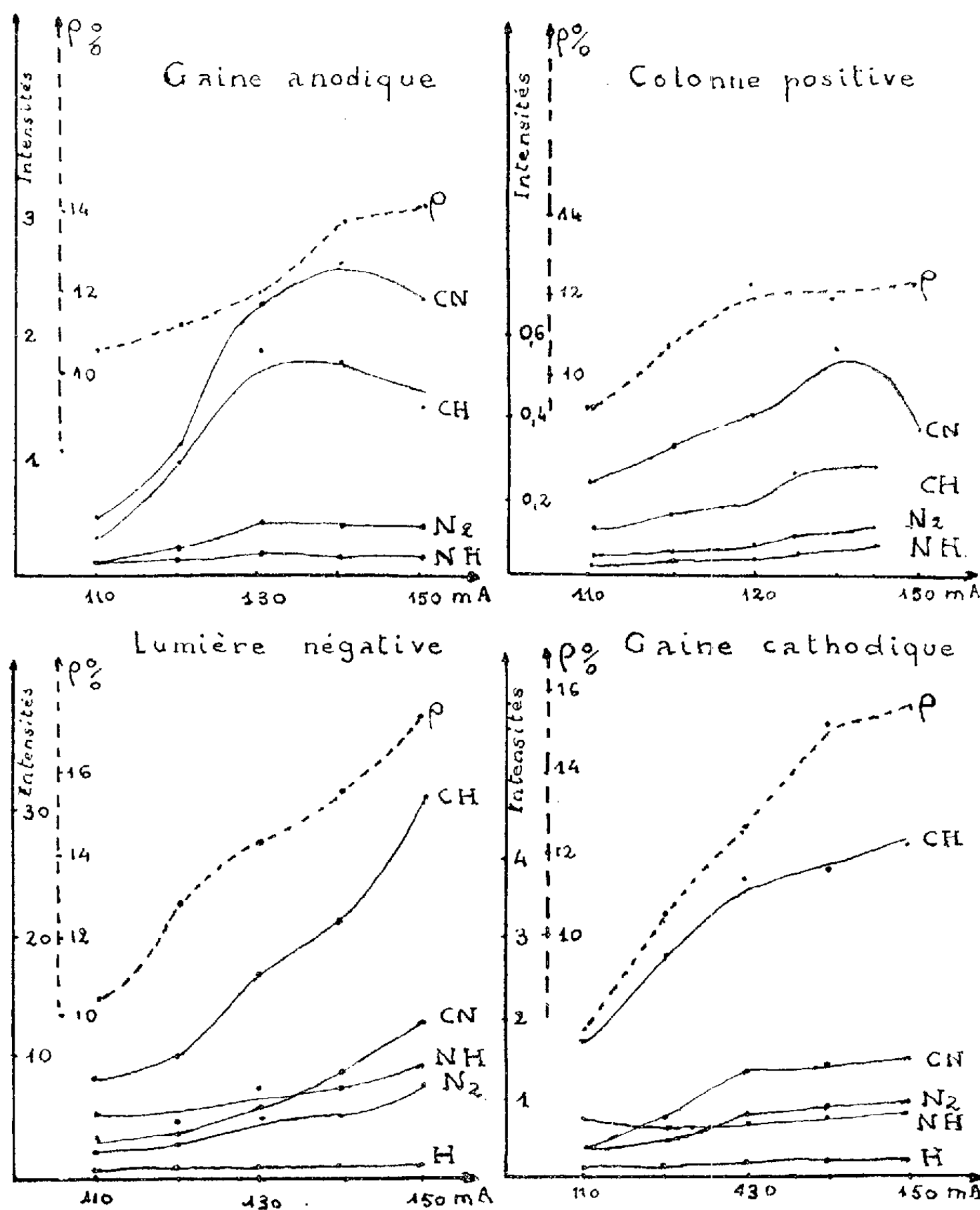
L'analyse des spectrogrammes révèle l'existence des molécules CN, CH, N<sub>2</sub>, NH, ainsi que celle de l'hydrogène atomique et moléculaire, dans les différentes parties de la décharge examinées (gaine anodique, colonne positive, lumière négative, gaine cathodique); dans ces deux dernières régions, on observe les bandes de N<sub>2</sub><sup>+</sup> et de CH<sup>+</sup>.

Pour caractériser l'intensité du spectre de CN, on choisit la bande (5, 6),  $\lambda = 4\,152\text{ \AA}$ , du système  $^2\Sigma - ^2\Sigma$  en raison de la valeur de son intensité et de sa position dans le spectre, et l'on étudie la variation de l'intensité de cette bande quand le courant croît. On mesure, en outre, le rapport de l'intensité des bandes (0, 0),  $\lambda = 4\,315\text{ \AA}$ , du système  $^2\Delta - ^2\Pi$  de CH et (0, 4),  $\lambda = 4\,343\text{ \AA}$ , du deuxième système positif de N<sub>2</sub>, à celle de la bande (5, 6) de CN. On compare enfin les intensités des bandes (0, 0),  $\lambda = 3\,360\text{ \AA}$ , du système  $^3\Pi - ^3\Sigma$  de NH et (0, 1),  $\lambda = 3\,576\text{ \AA}$ , du deuxième système positif de N<sub>2</sub>. Comme les bandes de l'azote choisies correspondent toutes deux au même niveau de vibration  $v = 0$  de l'état C<sup>3</sup> $\Pi$ , le rapport de leurs intensités ne dépend pas des conditions expérimentales; on obtient donc à un facteur près, le rapport  $I_{\text{NH}}/I_{\text{CN}}$ .

Les figures représentent la variation de l'intensité relative de ces diverses bandes et celle de la raie H<sub>β</sub> en fonction de l'intensité du courant. La courbe en pointillé donne dans chaque cas le rapport  $\rho$  du volume d'acide cyanhydrique gazeux recueilli au volume théorique que devrait fournir la combinaison du méthane et de l'ammoniac.

L'examen des courbes montre que les bandes de NH et de N<sub>2</sub> évoluent parallèlement; leur intensité, comme celle du spectre atomique de l'hydrogène, dépend peu de l'intensité du courant. Le rendement de la réaction varie à peu près de la même manière que l'intensité de la bande  $^2\Delta - ^2\Pi(0,0)$  de CH;

ce résultat semble montrer que le radical CH joue un rôle essentiel dans le mécanisme de formation de la molécule HCN<sup>(1)</sup>. Il se pourrait que le radical CN intervienne également, car les courbes relatives à CH et à CN ont une forme



analogue; toutefois, cette dernière molécule peut être produite principalement par la dissociation de l'acide cyanhydrique formé<sup>(2)</sup>; des recherches sont actuellement en cours pour tenter de préciser ce point.

(\*) Séance du 12 août 1957.

(<sup>1</sup>) Une telle conclusion est d'ailleurs en accord avec les mesures de rendement faites dans l'arc haute fréquence par Suzuki, Miyazaki et Takahashi (*J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. S.*, 76, 1955, p. 639).

(<sup>2</sup>) Cette dissociation a été étudiée par Masaharu Kondo (*J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. S.*, 75, 1954, p. 79).

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Sur la résonance magnétique des niveaux atomiques du mercure excités par bombardement électronique.* Note (\*) de MM. **JEAN-CLAUDE PEBAY-PEYROULA**, **JEAN BROSSEL** et **ALFRED KASTLER**, transmise par M. Jean Cabannes.

L'excitation d'un atome par bombardement électronique provoque l'émission de raies optiques fortement polarisées <sup>(1)</sup> lorsque l'énergie des électrons incidents n'est pas trop éloignée du seuil d'excitation. On provoque ainsi une excitation sélective des sous-niveaux Zeeman de l'atome et l'on se trouve par suite dans des conditions où la résonance magnétique du niveau correspondant est observable <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup> : un champ de radiofréquence  $H_1$  change les populations relatives des sous-niveaux Zeeman et fait varier le degré de polarisation des raies optiques issues de ce niveau. La méthode permet l'étude de la plupart des niveaux atomiques excités et a été appliquée à l'étude de l'atome d'hélium <sup>(2)</sup>. Nous donnons ci-dessous quelques résultats relatifs à l'atome de mercure <sup>(3)</sup> dont le niveau métastable  $6^3P_2$  a été étudié par une méthode analogue <sup>(4)</sup>.

Les phénomènes observés par nous sont complexes et essentiellement de deux types :

1. Aux champs magnétiques correspondant aux facteurs de Landé  $g = 1$  et  $g = 2$  apparaissent pour toutes les radiations du spectre des résonances très intenses se traduisant à la fois par une modification du taux de polarisation et de l'intensité lumineuse émise. Leur aspect et leur importance dépendent en particulier de la vitesse des électrons, de la fréquence et de la répartition du champ oscillant  $H_1$ , de la géométrie des électrodes. Ne dépendant pas des états atomiques, ces résonances sont donc liées aux propriétés dynamiques des électrons et provoquées par des modifications de leurs trajectoires. En particulier, la résonance  $g = 2$  peut être considérée comme une résonance du type cyclotron.

Ces résonances sont un phénomène parasite gênant et nous nous sommes efforcés de les réduire le plus possible. L'expérience nous a montré qu'un pinceau d'électron très court est favorable et nous avons réalisé un appareil (*fig. 1*), où le pinceau d'électron, de section  $15 \times 8$  mm a une longueur de 4 mm. Le champ de radiofréquence  $H_1$  a une fréquence de 140 Mc/s et est produit par deux boucles accordées d'axe  $Ox$  placées en position d'Helmholtz à l'extérieur du tube. Avec ce montage, les résonances précédentes n'apparaissent que pour une tension d'accélération supérieure à 12 V et leur importance est beaucoup moins grande.

2. En isolant les différentes raies du spectre, il apparaît des résonances pour certaines d'entre elles. Elles se traduisent uniquement par un changement du

taux de polarisation de la raie. Elles sont donc spécifiques d'états excités particuliers de l'atome de mercure et ont été identifiées comme étant réellement des résonances magnétiques.

1° *Transitions*  $6^3D_3-6^3P_2$ ,  $6^3D_2-6^3P_2$ ,  $6^3D_1-6^3P_2$  (3 651, 3 654, 3 664 Å). — L'ensemble de ces trois raies a été isolé par un système de filtres. Une photographie du spectre émis a montré que la raie  $6^3D_3-6^3P_2$  est beaucoup plus intense que les deux autres. Nous observons sur le mercure naturel une résonance intense correspondant au facteur de Landé  $g=1,247 \pm 0,002$  et deux plus faibles correspondant à  $g=1,110 \pm 0,002$  et  $g=1,390 \pm 0,002$  (fig. 2, a).

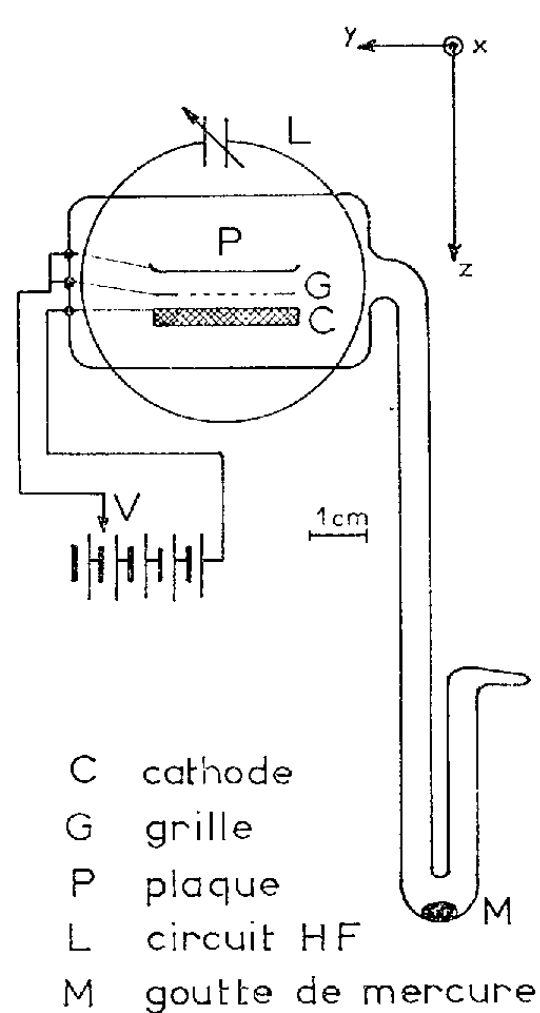


Fig. 1.

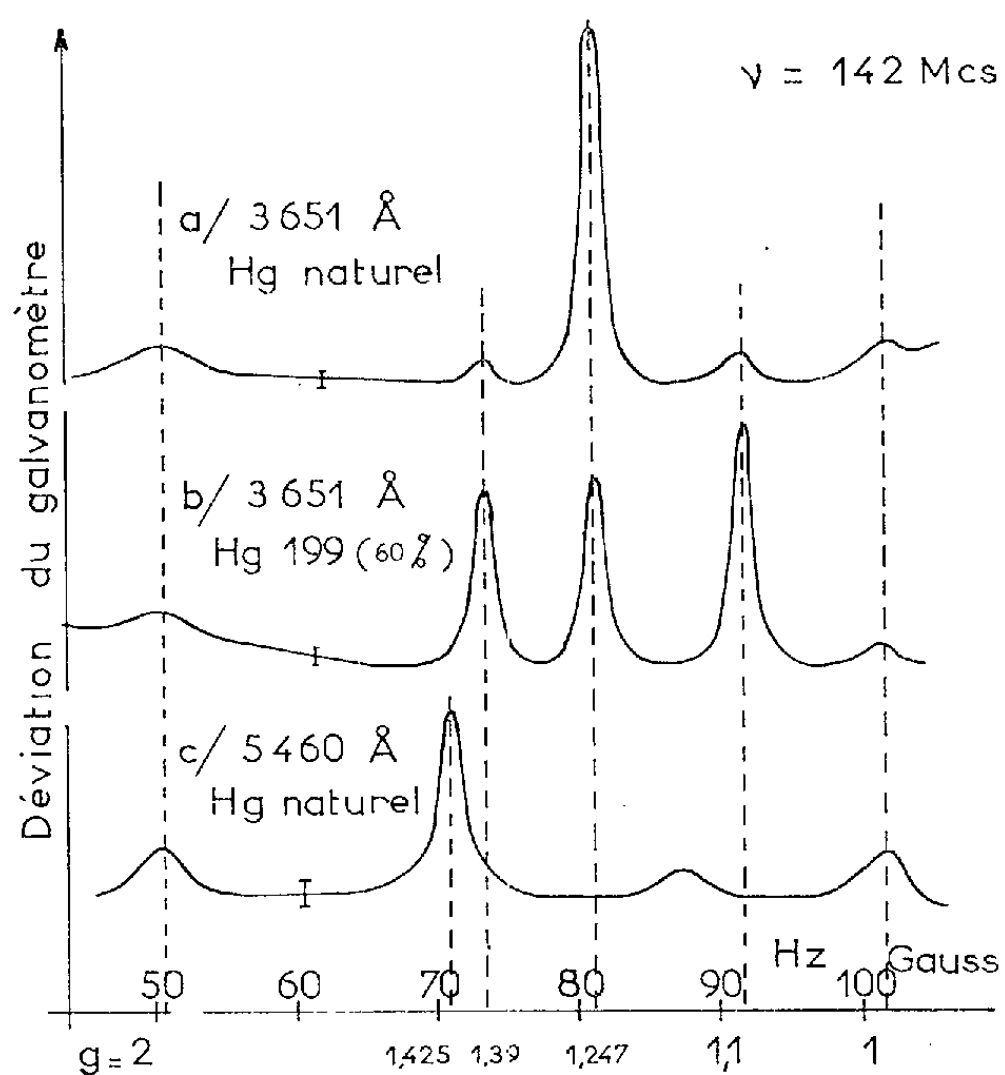


Fig. 2.

Ces deux dernières sont liées à l'isotope 199 contenu dans le mercure naturel comme le prouve l'étude du spectre fourni par un échantillon enrichi en isotope 199 (fig. 2, b). Ces résonances n'apparaissent pas en étudiant les raies jaunes ( $6^3D_2-6^3P_1$ ,  $6^3D_1-6^3P_1$ ,  $6^3D_2-6^1P_1$ ). Elles sont donc liées au niveau  $D_3$ . Les valeurs théoriques des facteurs de Landé de ce niveau sont 1,33 (isotopes pairs) et 1,139 et 1,520 (mercure 199). Il n'y a donc aucune concordance.

Les atomes excités se trouvant dans l'état  $6^3F_4$  ne peuvent retomber (par transition infrarouge  $6^3F_4-6^3D_3$ ) que dans l'état  $6^3D_3$ . Toute différence de population créée dans les sous-niveaux magnétiques de l'état  $6^3F_4$  créera par le jeu des probabilités de transition une différence de population dans les sous-niveaux magnétiques du niveau  $6^3D_3$ . La résonance magnétique du niveau  $6^3F_4$  provoquera donc une variation de la polarisation, non seulement de la raie  $6^3F_4-6^3D_3$  mais également de la raie  $6^3D_3-6^3P_2$ . Les facteurs de Landé



trouvés pour les résonances précédentes sont en parfait accord avec les valeurs théoriques du niveau  $6^3F_4$ ,  $g=1,25$  (isotopes pairs),  $g=1,111$  et  $g=1,388$  (isotope 199). La durée de vie du niveau  $F_4$  déduite de la largeur limite de la courbe de résonance à champ de radiofréquence nul est d'environ  $2 \cdot 10^{-7}$  s.

2° L'étude séparée des trois transitions  $7^3S_1-6^3P_2$ ,  $7^3S_1-6^3P_1$ ,  $7^3S_1-6^3P_0$  montre sur chacune de ces raies une résonance correspondant à  $g=1,425 \pm 0,003$  (fig. 2c). Elle ne peut pas être attribuée au niveau  $7^3S_1$  ( $g=2$ ). Par un effet de cascade analogue au précédent, on peut l'attribuer au niveau  $7^3P_2$  ( $g=1,5$ ) ou au niveau  $7^3P_1$ , point qui sera précisé par l'étude d'un mélange enrichi en isotope  $^{199}\text{Hg}$ .

3° L'étude de la bande 6 000-6 400 Å nous fournit une résonance intense ( $g=1,12$ ). La transition  $9^1P_1-7^1S_0$  étant de beaucoup la plus intense dans cette bande, nous pensons qu'il s'agit de la résonance magnétique du niveau  $9^1P_1$  ( $g=1$ ). Une étude ultérieure devra confirmer ce résultat. Notons ici qu'il sera toujours délicat d'affirmer l'existence d'une résonance au voisinage des valeurs  $g=1$  et  $g=2$ .

L'interprétation des résultats précédents serait beaucoup facilitée si l'on pouvait employer un spectrographe plutôt que des filtres pour isoler les diverses raies, le manque d'intensité semble devoir imposer l'utilisation des filtres. Notons que l'imprécision relative des mesures de facteur de Landé et de durée de vie tient à l'inhomogénéité du champ statique  $H_z$  : le courant de chauffage de la cathode est responsable de cet effet. Enfin la mise en évidence des effets de cascade précédents montre la difficulté d'interprétation des taux de polarisation des raies excitées par bombardement électronique <sup>(5)</sup>. La raie verte ( $7^3S_1-6^3P_2$ ), par exemple, est totalement dépolarisée, pourtant on observe une résonance sur cette raie à  $g=1,425$ . Le niveau  $7^3S_1$  est donc alimenté par plusieurs canaux et la dépolarisation se fait par compensation.

(\*) Séance du 12 août 1957.

<sup>(1)</sup> SKINNER, *Proc. Roy. Soc.*, A, 112, 1926, p. 642; SKINNER et APPEYARD, *Proc. Roy. Soc.*, A, 117, 1928, p. 224.

<sup>(2)</sup> W. E. LAMB, *Phys. Rev.*, 103, 1957, p. 559 et 573.

<sup>(3)</sup> J. C. PEBAY-PEYROULA, J. BROSSEL et A. KASTLER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 57.

<sup>(4)</sup> H. G. DEHMELT, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1125.

<sup>(5)</sup> M. J. SEATON, Communication privée.

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Étude de la lumière émise dans le modérateur d'une pile atomique à eau lourde*. Note (\*) de MM. DENIS BRETON et JEAN-LOUP DELCROIX, transmise par M. Francis Perrin.

Lors du fonctionnement d'un réacteur utilisant l'eau lourde comme modérateur, on constate l'existence d'une lumière bleutée apparaissant dans l'eau. Une étude approfondie de ce rayonnement a été entreprise sur la pile de Fontenay-aux-Roses du Commissariat à l'Énergie Atomique.

*Dispositif d'observation.* — Le dispositif d'observation utilisé (voir *fig. 1*) est constitué par un tube cylindrique T en aluminium traversant le bloc tubulaire de la pile en son centre, un récipient cylindrique R de 10 cm de hauteur et 1 cm de diamètre, est situé à l'extrémité de T; R est placé au maximum de densité neutronique du réacteur; l'eau lourde contenue dans R émet lorsque la pile fonctionne une lumière bleutée qui se propage dans le tube T, elle est ensuite déviée par un prisme en quartz à  $45^\circ$ , puis elle traverse une première lentille  $L_1$  en quartz de 20 cm de distance focale et ouverte à  $1/30$ . Une deuxième lentille  $L_2$  en quartz, de 10 cm de distance focale et ouverte à  $1/2,2$  focalise l'image finale soit sur la fente d'un spectrographe, soit sur la cathode d'un photomultiplicateur « Lallemand ».

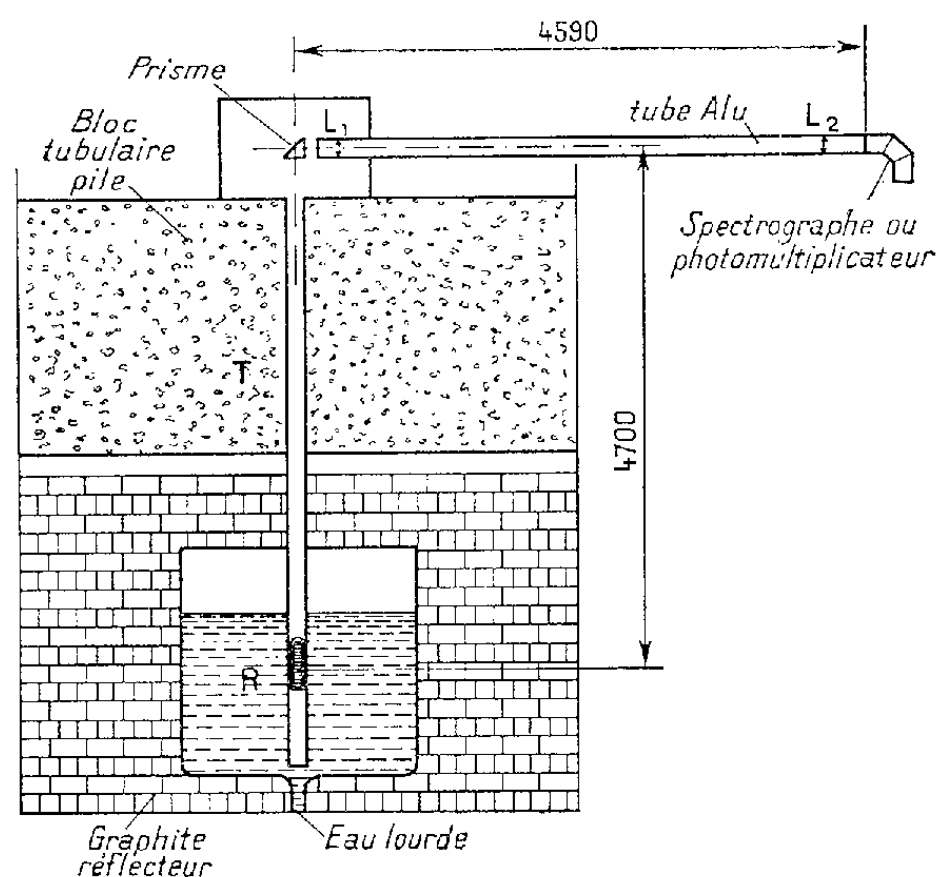


Fig. 1.

*Étude spectrale.* — La comparaison des brillances d'un ruban de tungstène et de la lumière à étudier permet de connaître la distribution spectrale de cette lumière. Cette comparaison s'effectue en utilisant une plaque photographique comportant :

- 1° Une série de neuf spectrogrammes de la lumière de référence, temps de pose 6 h;
- 2° Un spectrogramme de la lumière, temps de pose 6 h à 100 kW;
- 3° Un spectrogramme de la lumière émise par une lampe à vapeur de mercure servant d'échelle des longueurs d'ondes.

Les neuf spectrogrammes de la lumière de référence ont été effectués au moyen du dispositif de la figure 2 où  $L_2$  est la lentille précédemment décrite, et D un diffuseur en magnésie dont les dimensions sont déterminées pour ne recevoir que l'image de la partie centrale du filament. On fait varier le flux lumineux au moyen d'un diaphragme variable F placé contre  $L_2$ .

La plaque photographique est ensuite dépouillée au microdensitomètre enregistreur et l'on recherche pour chaque longueur d'onde quelle ouverture de F il convient d'utiliser pour obtenir le même noircissement de la plaque photographique avec la lumière de référence d'une part et la lumière à étudier, d'autre part.

En procédant ainsi, on constate :

1° que le spectre de la lumière émise ne comporte ni raies, ni bandes d'absorption ;

2° que la répartition spectrale suit une loi en  $d\lambda/\lambda^3$  dans la région comprise entre 3 700 et 5 200 Å.

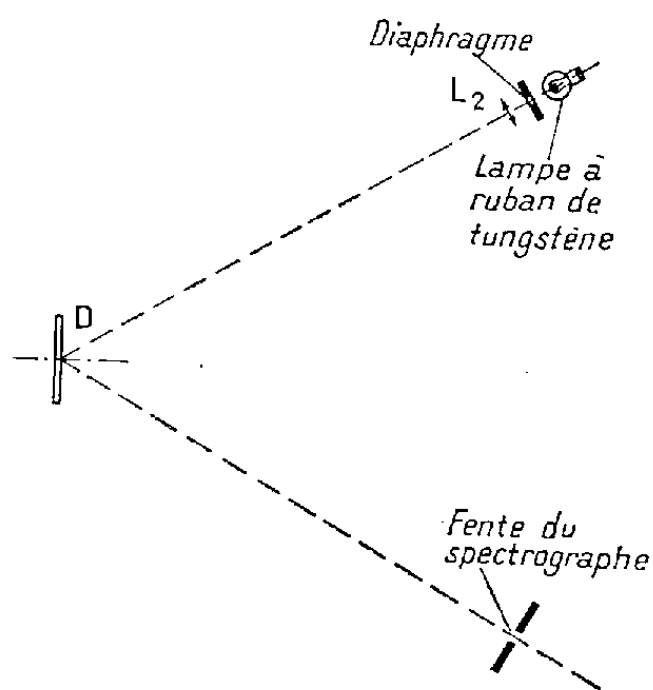


Fig. 2.

Après examen des divers rayonnements présents dans la pile, on en conclut que la lumière est émise par effet Cerenkov et qu'elle est produite par des électrons ( $\beta$  ou secondaires de  $\gamma$ ) au cours de leur déplacement dans l'eau. A titre de vérifications complémentaires, le spectre de la lumière a été étudié dans les conditions suivantes :

- a. Récipient en aluminium contenant soit de l'eau lourde, soit de l'eau ordinaire ;
- b. Récipient en aluminium entouré d'un cylindre de cadmium, contenant soit de l'eau ordinaire, soit de l'eau lourde ;
- c. Récipient en aluminium contenant de l'eau ordinaire et protégé par un manchon de plomb.

Dans chaque cas on observe la même loi de distribution spectrale, et la lumière émise ne présente pas de polarisation notable. L'ensemble des résultats obtenus confirme l'interprétation proposée.

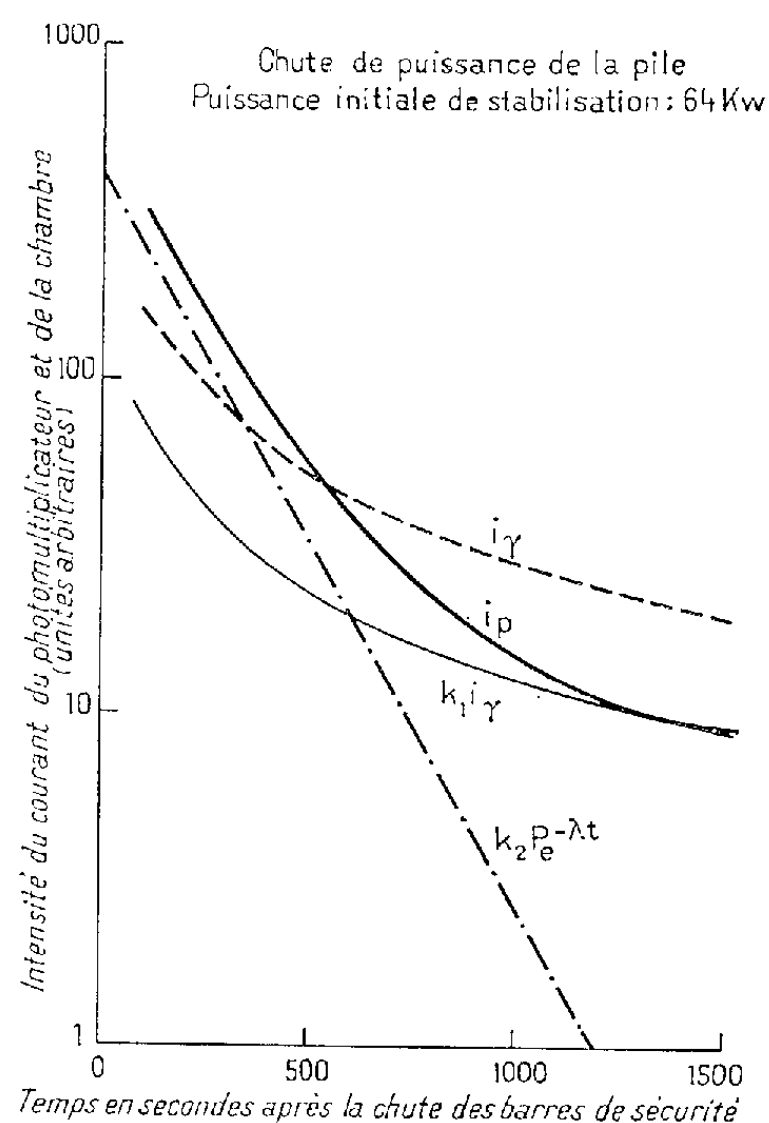
*Variation de l'intensité lumineuse en fonction de la puissance de la pile.* — Lors du fonctionnement de la pile, l'intensité de la lumière varie considérablement. Les mesures d'intensité sont faites avec un photomultiplicateur disposé à la place du spectrographe. Afin d'établir les relations existant entre le flux lumineux et les divers rayonnements existant dans la pile, le courant photoélec-

trique  $I_p$  est comparé, soit au courant  $I_\gamma$  produit par une chambre à paroi de graphite sensible aux rayons  $\gamma$ , soit au courant  $I_n$  produit par une chambre à bore placée dans la pile.

*Étude des décroissances.* — La pile est stabilisée pendant une vingtaine de minutes à une puissance donnée; puis les barres de sécurité sont brusquement chutées, on constate qu'après extinction des régimes transitoires la courbe de décroissance du courant  $I_p$  représente la superposition de deux phénomènes (voir fig. 3), elle peut se mettre sous la forme

$$I_p(t) = K_1 I_\gamma(t) + K_2 P e^{-\lambda t}$$

dans laquelle  $K_1$  et  $K_2$  sont des constantes,  $P$  est la puissance de la pile et  $\lambda$  la constante de désintégration  $\beta$  de l'aluminium produite par réaction.



Une analyse détaillée permet de conclure que la lumière émise par l'eau est formée par l'effet Cerenkov produit, d'une part par les rayonnements  $\beta$  émis par le récipient d'aluminium, d'autre part par les électrons Compton produits par le rayonnement  $\gamma$  de la pile.

L'extrapolation au temps 0 de la formule précédente nous a permis d'établir que dans notre dispositif les rayons  $\beta$  de l'aluminium produisent en régime permanent 14 % du flux lumineux.

*Montée en puissance.* — Au cours d'une montée en puissance, les trois courants  $I_p$ ,  $I_\gamma$ ,  $I_n$ , restent proportionnels, et la réactivité de la pile peut se mesurer en déterminant la période de montée exponentielle du courant  $I_p$ .

(\*) Séance du 5 août 1957.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la dépendance entre la constante de vitesse et les caractéristiques physiques du solvant.* Note (\*) de M. **STEFAN POPOVICI** et M<sup>lle</sup> **MARIANA POP**, transmise par M. Eugène Darmois.

L'influence du solvant sur la vitesse de réaction a été observée, dans la seconde moitié du dernier siècle, par Berthelot et Péan de Saint-Gilles dans le processus d'estérification de l'acide acétique avec l'alcool éthylique, et surtout par Menschutkin <sup>(1)</sup> dans la formation des sels quaternaires d'ammonium. Dès le début on s'est posé le problème de la modalité d'action du solvant sur les molécules dissoutes et de la grandeur qui caractérise cette influence. C'est Menschutkin <sup>(1)</sup> qui a essayé, le premier, d'expliquer l'influence du solvant en observant un parallélisme entre la vitesse de réaction et la constitution chimique des solvants de certaines séries homologues. La plupart des auteurs <sup>(2)</sup> ont essayé d'exprimer — empiriquement ou en se basant sur certaines théories — la constante de vitesse ou l'énergie d'activation comme fonction d'une caractéristique physique du solvant (constante diélectrique, moment dipôle, viscosité, etc.). Beaucoup d'auteurs ont admis une dépendance linéaire du logarithme de la constante de vitesse ou de l'énergie d'activation de la réciproque de la constante diélectrique. Mais comme il résulte des données expérimentales connues <sup>(2)</sup>, ces relations ont toujours un caractère particulier. E. R. Swart et L. J. Roux <sup>(3)</sup> affirment que l'énergie d'activation dépend de beaucoup de facteurs et la vitesse de réaction ne peut pas être définie seulement par la constante diélectrique du solvant. De même, E. F. Caldin et J. Peacock <sup>(4)</sup>, en se rapportant à l'effet du solvant dans la réaction de décomposition de la nitramide, considèrent que dans de telles réactions une simple théorie électrostatique n'est pas satisfaisante.

Dans cette Note nous nous proposons de démontrer qu'on ne peut pas établir une relation générale entre une ou plusieurs caractéristiques physiques du solvant et la constante de vitesse, ou l'énergie d'activation, et en même temps expliquer les relations particulières connues. Nous nous proposons ensuite de démontrer que pour définir la vitesse de réaction, quand le processus se produit dans différents solvants, il faut tenir compte des éléments structuraux des molécules en réaction.

Soit l'expression de la constante de vitesse

$$k = F(\varepsilon, \mu, \eta, \dots).$$

où  $\varepsilon$  représente la constante diélectrique,  $\mu$  le moment dipôle et  $\eta$  la viscosité du solvant, et

$$k = f(\varepsilon)$$

l'expression de la constante de vitesse dans le cas où l'on tient compte d'une seule variable, par exemple la constante diélectrique.

L'existence d'une fonction  $k = f(\varepsilon)$  nous montre que des solvants ayant la même constante diélectrique doivent toujours conduire à des constantes de vitesses identiques, même si leurs moments dipôles et viscosités sont différents. Pratiquement ce fait exclut la possibilité d'existence d'une fonction générale  $k = F(\varepsilon, \mu, \eta, \dots)$ .

Comme la plupart des caractéristiques du solvant expriment son état macrophysique et ne traduisent pas suffisamment les propriétés des molécules isolées, qui agissent en fait sur la substance dissoute, il résulte que la fonction  $k = f(\varepsilon)$  n'est pas générale.

D'autre part, nous (3) avons montré qu'on peut écrire l'expression de la constante de vitesse

$$k = P \alpha_0 e^{\left(a - \frac{1}{RT}\right) F(\lambda)}.$$

Dans cette expression  $P$  caractérise les phénomènes périphériques indépendamment de la structure des molécules en réaction,  $\alpha_0$  la constante d'action limite qui correspond à l'énergie d'activation  $A = 0$ ,  $a$  la déformabilité de la molécule définie par le rapport  $a = d \ln \alpha / dA$  et  $F(\lambda)$ , qui substitue l'énergie d'activation, représente une fonction de la longueur d'onde qui caractérise la position de la bande d'absorption ou une certaine liaison chimique. Cette relation contient un élément qui définit les transformations possibles des molécules en réaction, et qui est indépendant de la nature du solvant. Cet élément,  $a$ , représente la déformabilité de la molécule, qui peut être une constante ou une fonction quelconque. Dans la réaction de saponification du benzoate d'éthyle comme dans la réaction de Menshutkin, quand celle-ci a lieu dans certains solvants,  $a$  est une constante.

Le second élément  $F(\lambda)$  indique quelles sont les transformations possibles qui se produisent. Il définit l'effet du solvant sur les molécules dissoutes en exprimant donc l'interaction entre le solvant et les molécules en réaction.

Dans la relation de la constante de vitesse l'effet du solvant s'exprime par une grandeur qui dépend de la structure des molécules en réaction dans certains solvants et non pas d'une caractéristique physique du solvant.

La constante de vitesse ou l'énergie d'activation peuvent être définies par une ou plusieurs caractéristiques du solvant, seulement quand la fonction  $F(\lambda)$ , qui exprime l'énergie d'activation dans l'équation d'Arrhenius peut être substituée par une fonction

$$F(\lambda) = \varphi(\varepsilon) \quad \text{ou} \quad F(\lambda) = \Phi(\varepsilon, \mu, \eta, \dots).$$

Même si ces cas sont nombreux ils ont toutefois un caractère particulier.

Pour conclure on peut admettre qu'il n'y a pas de relation générale

entre la constante de vitesse ou l'énergie d'activation et une ou plusieurs caractéristiques physiques du solvant, mais seulement des relations dans lesquelles apparaissent des éléments structuraux des molécules en réaction. On ne doit pas considérer la nature du solvant, mais seulement l'effet qu'il produit sur les substances dissoutes. C'est un fait semblable à celui constaté dans les processus catalytiques où récemment on ne parle plus de catalyseurs, mais seulement de catalyse (<sup>6</sup>). Dans les deux cas, pour expliquer le mécanisme de la réaction, on doit connaître les modifications du solvant ou du catalyseur au cours du processus chimique. Les grandeurs qui expriment ces transformations peuvent apparaître comme variables dans l'expression de la constante de vitesse, mais les relations obtenues de cette manière ont un caractère très particulier et ne sont applicables qu'à un certain système solvant-substance dissoute ou tout au plus aux systèmes qui ont une structure chimique très proche.

(\*) Séance du 12 août 1957.

(<sup>1</sup>) H. G. GRIMM, H. RUF et H. WOLFF, *Z. physik. Chem.*, B, 13, 1931, p. 301.

(<sup>2</sup>) E. A. MOELWYN-HUGHES, *Oxford University Press*, 2, 1950, p. 151-152 et 207-220 ; K. J. LAIDLER et P. A. LANDSKROENER, *C. A.*, 50, p. 14 333 c ; E. TOMMILA et P. J. ANTIKAINEN, *C. A.*, 50, p. 2 260 f.

(<sup>3</sup>) *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 406.

(<sup>4</sup>) *C. A.*, 50, p. 610 i.

(<sup>5</sup>) S. POPOVICI et M. POP, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 351.

(<sup>6</sup>) E. A. MOELWIN-HUGHES, *Oxford University Press*, 2, 1950, p. 336.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'oxydation d'un sel complexe d'uranium en liqueur alcaline*. Note (\*) de M. HENRI MARTIN-FRÈRE, présentée par M. Louis Hackspill.

L'action de l'eau oxygénée sur les sels d'uranium en présence d'un carbonate alcalin en excès donne une liqueur rouge-orangé. La méthode spectrophotométrique de P. Job indique la formation d'un complexe peroxydé résultant de l'action d'une molécule d'eau oxygénée sur un atome d'uranium. La constante d'équilibre K mesurant la stabilité du composé a été déterminée.

Les sels d'uranium se dissolvent dans les solutions de carbonates alcalins en donnant une coloration jaune-vert due au complexe carbonique stable en milieu alcalin. Traitée par l'eau oxygénée cette liqueur devient rouge orangé. Il a paru intéressant d'étudier cette réaction par la méthode des variations continues (<sup>1</sup>) appliquée à l'absorption lumineuse. La coloration obtenue est relativement stable, l'absorption des solutions préparées restant constante pendant un temps suffisamment long pour permettre les mesures.

Le sel d'uranium employé est le nitrate d'uranyle  $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Le dosage de l'uranium a été fait par gravimétrie à l'état de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , les titres sont calculés en atomes-gramme d'uranium par litre. Les solutions d'eau oxygénée ont été titrées et ajustées avant chaque mesure par dosage manganométrique suivant la méthode classique, la concentration est exprimée en molécules-gramme par litre. Nous avons mesuré au spectrophotomètre pour des longueurs d'onde comprises entre 4 800 et 5 300 Å, les absorptions relatives des mélanges en proportions variables d'une solution de nitrate d'uranyle et d'une solution d'eau oxygénée en présence d'une quantité constante en excès de carbonate de sodium en solutions de titres compris entre  $5 \cdot 10^{-2}$  et 1,53 M (cette dernière correspondant à la solution saturée de sel); les courbes obtenues avec les mélanges équimoléculaires de sel d'uranium et d'eau oxygénée pour des concentrations variant de  $10^{-2}$  à  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M présentent un maximum fixe, quelle que soit la concentration commune pour 50 % des réactifs. La méthode spectrophotométrique ne nous renseigne pas sur le nombre de molécules de carbonate, qui prennent part à la réaction, mais seulement sur l'oxydation elle-même. Elle indique la formation d'un complexe peroxydé résultant de l'action d'une molécule d'eau oxygénée sur un atome d'uranium, en présence d'un excès de carbonate alcalin, complexe qui correspondrait à la formation d'un ion peruranyl carbonique. L'étude des mélanges non équimoléculaires permet de calculer une constante d'équilibre K du persel formé par application de la formule (2)

$$K = \frac{\Gamma[(p+1)x-1]^2}{(p-1)(1-2x)}$$

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

Concentration du carbonate de sodium (mol-g/l).	$\Gamma(\text{H}_2\text{O}_2)$ .	$\Gamma(\text{Ur})$ .	$p = \frac{\Gamma'}{\Gamma}$ .	$x$ .	$K_{20^\circ}$ .
1,53 .....	$\left\{ \begin{array}{l} 0,01 \\ 0,02 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,005 \\ - \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,5 \\ 0,25 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,655 \\ 0,785 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,98 \cdot 10^{-3} \\ 1,68 \end{array} \right.$
1 .....	$\left\{ \begin{array}{l} 0,02 \\ 0,03 \\ 0,015 \\ 0,01 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0049 \\ 0,005 \\ 0,03 \\ 0,005 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,249 \\ 0,166 \\ 2 \\ 0,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,785 \\ 0,84 \\ 0,34 \\ 0,655 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,68 \\ 2,1 \\ 1,88 \\ 1,98 \end{array} \right.$
$2 \cdot 10^{-1}$ .....	$\left\{ \begin{array}{l} 0,03 \\ 0,02 \\ 0,01 \\ 0,0075 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,005 \\ - \\ - \\ 0,0148 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,166 \\ 0,25 \\ 0,5 \\ 1,98 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,84 \\ 0,785 \\ 0,655 \\ 0,345 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,1 \\ 1,68 \\ 1,98 \\ 2,08 \end{array} \right.$
$1 \cdot 10^{-1}$ .....	0,0075	-	1,98	0,345	2,08
$5 \cdot 10^{-2}$ .....	0,02	0,005	0,25	0,785	1,68



Les valeurs de la constante  $K$  sont suffisamment concordantes pour admettre l'existence d'un seul sel peroxydé. La constante d'équilibre correspondante est voisine de  $1,95 \cdot 10^{-5}$  et indépendante de la force ionique du milieu.

Dans les conditions de l'expérience et lorsque la concentration en carbonate alcalin est supérieure à  $5 \cdot 10^{-2}$  M, on voit qu'il n'existe qu'un seul ion complexe peroxydé comportant un atome d'oxygène actif par atome d'uranium. Lorsque la concentration en carbonate alcalin est inférieure à  $5 \cdot 10^{-2}$  M l'abscisse du maximum des courbes des mélanges équimoléculaires indique une composition qui n'est pas constante, ce résultat paraît prouver que l'absorption des solutions, pour les concentrations utilisées, n'est pas due à un seul édifice coloré.

(\*) Séance du 12 août 1957.

(<sup>1</sup>) P. JOB, *Ann. Chim.*, 10<sup>e</sup> série, [9], 1928, p. 113-203; *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 204.

(<sup>2</sup>) Notations habituellement utilisées :  $\Gamma$ , concentration de l'eau oxygénée en molécules-gramme par litre;  $\Gamma'$ , concentration de l'uranium en atomes-gramme par litre;  $p = \Gamma'/\Gamma$  et  $x$ , la proportion centésimale de la solution du sel d'uranium dans le mélange maximum.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur deux phénanthrones, intermédiaires de la synthèse de quelques diterpènes*. Note (\*) de MM. MARCEL FÉTIZON et JACQUES DELOBELLE, transmise par M. Jacques Tréfouël.

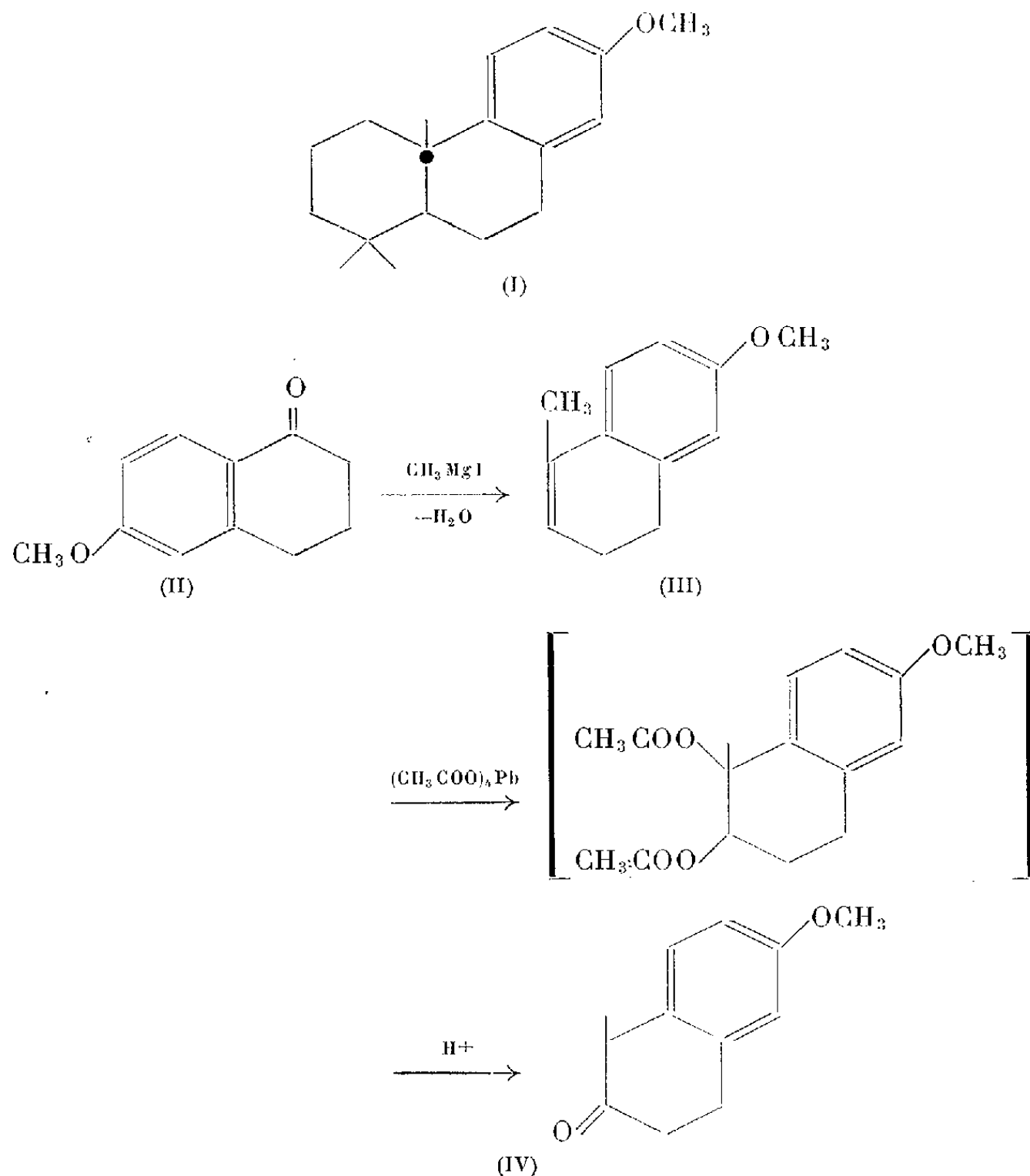
Deux phénanthrones sont préparées par condensation de la méthylvinylcétone ou de l'éthylvinylcétone sur la méthoxy-6 méthyl-1 tétralone-2. La difficulté de la gem-diméthylation de ces phénanthrones est soulignée.

Le triméthyl-méthoxy-octahydrophénanthrène (I) est un point de départ très intéressant pour la synthèse d'un certain nombre de diterpènes (<sup>1</sup>). En vue de préparer (I) par des voies stéréospécifiques, et afin d'étudier en même temps un mode d'obtention possible de l'acide abiétique, les cétones (V) et (VI) ont été préparées à partir de la méthyl-1 méthoxy-6 tétralone-2 (IV). Cette tétralone est elle-même obtenue à la suite des transformations ci-contre.

L'oxydation du méthoxy-6 tétrahydro-1.2.3.4 naphthalène par  $\text{CrO}_3$  donne la méthoxy-6 tétralone-1 (II) avec un rendement de 55 % en moyenne (<sup>2</sup>). Cette tétralone, condensée avec l'iodure de méthylmagnésium, conduit à un alcool qu'on n'isole pas mais qu'on déshydrate selon les recommandations de Jacques et Kogan (<sup>3</sup>) en carbure (III).  $E_{12}$  144-148°;  $n_D^{20,5}$  1,5805.

A 92 g de ce carbure dans 700 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 60°, on ajoute, en agitant, par petites portions 390 g de  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Quand l'addition est terminée (1 h environ), on continue à agiter à 60° pendant encore 1 h, chasse 300 cm<sup>3</sup>

d'acide acétique sous vide, verse dans 3 l d'eau, extrait au chloroforme. L'huile obtenue après évaporation du solvant est portée à reflux pendant 45 mn avec 250 cm<sup>3</sup> d'éthanol, 350 cm<sup>3</sup> d'eau et 60 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique. Après le traitement usuel, on obtient 34 g de tétralone É<sub>0,25</sub> 114-117° (IV).



Pour un échantillon spécialement purifié pour analyse on trouve É<sub>0,8</sub> 118-119°;  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1713 cm<sup>-1</sup>.

*Dinitrophénylhydrazone* : F 149-150° (chlorure de méthylène/méthanol)  $\lambda_m$ : 367 m $\mu$ ; log  $\epsilon$ : 4,38 (CHCl<sub>3</sub>). C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>, calculé %, C 58,37; H 4,90; trouvé %, C 58,41; H 5,00.

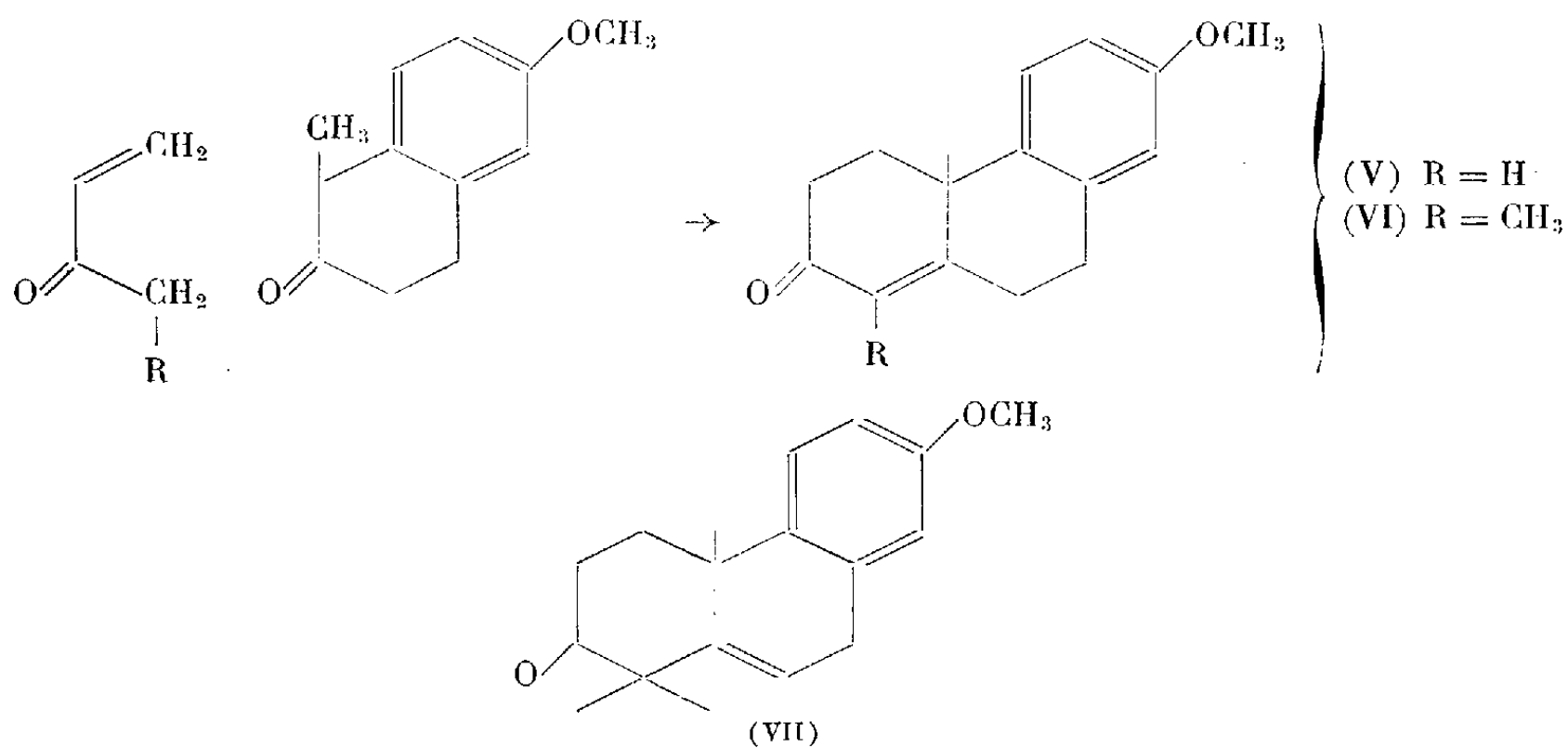
La tétralone est condensée avec la méthylvinylcétone en présence de triton B (\*) en cétone (V), huileuse, É<sub>0,02</sub> 160°;  $n_D^{25}$  1,5800.  $\lambda_m$  : 244 m $\mu$ ; log  $\epsilon$  : 4,15 (alcool) (calc  $\lambda_m$  244 m $\mu$ ).  $\nu(\text{C}=\text{O})$  : 1661 cm<sup>-1</sup>.

*Dinitrophénylhydrazone* : F 201-202°;  $\lambda_m$  : 391 m $\mu$ ; log  $\epsilon$  : 4,49 (CHCl<sub>3</sub>), C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, calculé %, C 62,55; H 5,25; N 13,26; trouvé %, C 62,62; H 5,00; N 13,35.

La même condensation, effectuée avec la pentène-1 one-3 donne la cétone (VI) également huileuse :  $E_{0,06}$  159-165°;  $\lambda_m$  : 249 m $\mu$ ;  $\log \epsilon$  : 4,14 (alcool) (calculé :  $\lambda_m$  249 m $\mu$ );  $\nu(\text{C}=\text{O})$  : 1659  $\text{cm}^{-1}$ .

2. 4-dinitrophénylhydrazone : F 236° ( $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ ).  $\lambda_m$  388 m $\mu$ ;  $\log \epsilon$  : 4,52.  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_4$ , calculé %, C 63,29; H 5,54; N 12,83; trouvé %, C 63,50; H 5,90; N 12,70.

Le seul produit isolable après méthylation de (V) par l'iodure de méthyle en large excès dans le tertibutanol en présence de tertibutylate de potassium est la cétone (VI)  $E_{0,01}$  148-154°, dinitrophénylhydrazone F 235-236° (pas de dépression du point de fusion avec la dinitrophénylhydrazone authentique).



On a vérifié que dans les mêmes conditions, la  $\Delta^4$ -cholesténone-3 fournit uniquement la 4.4-diméthyl  $\Delta^5$ -cholesténone-3, F 176° (\*). D'ailleurs Ringold et Rosenkranz obtiennent par le même procédé à partir de la testostérone le 4.4-diméthyl  $\Delta^5$ -androstène-17  $\beta$ -ol, sans trace de méthyl-4 testostérone (\*).

La méthylation de (V) ou de (VI) par le sulfate de méthyle dans le tertibutanol en présence de tertibutylate de potassium donne un mélange complexe, contenant une cétone non conjuguée [probablement (VII)] et une cétone conjuguée, comme le montre le spectre infrarouge du produit brut, où l'on observe deux bandes à 1713 et 1660  $\text{cm}^{-1}$ .

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(1) J. A. BORLTROP et N. A. ROGERS, *Chem. Ind.*, 1957, p. 20.

(2) D. G. THOMAS et A. H. NATHAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 331.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 137.

(4) W. F. NEWHALL, S. A. HARRIS, F. W. HOLLY, E. L. JOHNSTON, J. W. RICHTER, E. WALTON, A. N. WILSON et K. FOLKERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5646.

(5) R. B. WOODWARD, A. A. PATCHETT, D. H. R. BARTON, D. A. J. IVES et R. B. KELLY, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1131.

(6) E. WENKERT et T. E. STEVENS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2318.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Nolanacées. Développement de l'embryon chez le *Nolana prostrata* L.* Note (\*) de M. **PIERRE CRÉTÉ**, présentée par M. René Souèges.

Le développement de l'embryon n'avait jamais encore été étudié chez les Nolanacées. L'embryogénie du *Nolana prostrata* se superpose à celle du *Polemonium caeruleum*. Elle fait ressortir que la famille possède d'étroites relations avec les Solanacées et les Boragacées, mais qu'elle se sépare nettement des Convolvulacées auxquelles on rattache souvent le groupe des *Nolana*.

Parmi les Gamopétales tétracycliques à ovaire supère, les Nolanacées, malgré leur nombre réduit de genres et d'espèces, occupent une situation remarquable par l'isométrie du pistil, le recloisonnement des carpelles et la nature du fruit. Il est certain qu'on peut leur attribuer, selon les termes de comparaison utilisés, d'étroites affinités avec les Boragacées et, plus encore, avec les Convolvulacées et les Solanacées. Benthams et Hooker <sup>(1)</sup> les rattachent d'ailleurs aux Convolvulacées dont elles ne sont plus qu'une tribu, tandis que, dans la classification d'Engler et Prantl <sup>(2)</sup>, elles ont rang de famille autonome et trouvent place immédiatement avant les Solanacées. La prise en considération de critères anatomiques ne s'oppose pas à l'inclusion du groupe des *Nolana* dans les Convolvulacées <sup>(3)</sup>. Cependant, Mirande <sup>(4)</sup>, en se basant plus spécialement sur l'ontogenèse du liber intraxylaire et la présence de cellules à sable d'oxalate de calcium chez les représentants de ce groupe, est d'avis qu'on devrait les inclure dans les Solanacées; on pourrait, du moins, en faire une famille indépendante trouvant place entre les Boragacées et les Solanacées.

L'embryogénie des Convolvulacées étant très différente de celle des Solanacées, on peut espérer, en établissant les lois de l'embryogenèse chez une Nolanacée le *Nolana prostrata* L., résoudre au moins en partie le problème que pose la taxinomie des Nolanacées. En effet, le mode de développement de l'embryon, dans la famille, demeure jusqu'à présent totalement inconnu.

Chez le *Nolana prostrata* L., la première génération est caractérisée par la formation d'une tétrade linéaire appartenant à la série C<sub>2</sub> (*fig.* 3 et 4). Les cellules *cc* et *cd* proviennent de la cellule apicale et les cellules *m* et *ci*, de la cellule basale du proembryon bicellulaire (*fig.* 1). A la troisième génération, par division oblique de *cc*, verticale de *cd* et transversale de *m* et de *ci*, il se forme en théorie, un proembryon octocellulaire; il est encore heptacellulaire en 6, en raison d'un retard dans le cloisonnement de *cc*; il comprend probablement les huit éléments en 8, si la base de l'embryon, non observée, comprend, ce qui est vraisemblable, les deux étages *n* et *n'*. L'étage supérieur *cc* de l'embryon à huit cellules, formé de deux éléments de forme et de dimension dissemblables *a* et *b*, se segmente par parois rectangulaires l'une à l'autre et donne naissance à quatre cellules dis-

posées en tétraèdre; l'étage *cd* devient composé de quatre éléments circumaxiaux provenant de la division verticale des deux cellules-filles de *cd*; les étages *c*, *f* et, probablement *n* et *n'* ne subissent pas momentanément de segmentations nouvelles (*fig. 9*).

Au niveau de l'étage *cc*, l'octant supérieur se différencie en cellule épiphysaire et produit l'épicotyle; les trois autres octants sont à l'origine de la partie cotylée *sensu stricto* (*fig. 8* à 24). Au niveau de l'étage *cd*, les octants prennent d'abord des parois verticales qui isolent les premiers éléments du dermatogène et quatre cellules circumaxiales (*fig. 10* à 13).

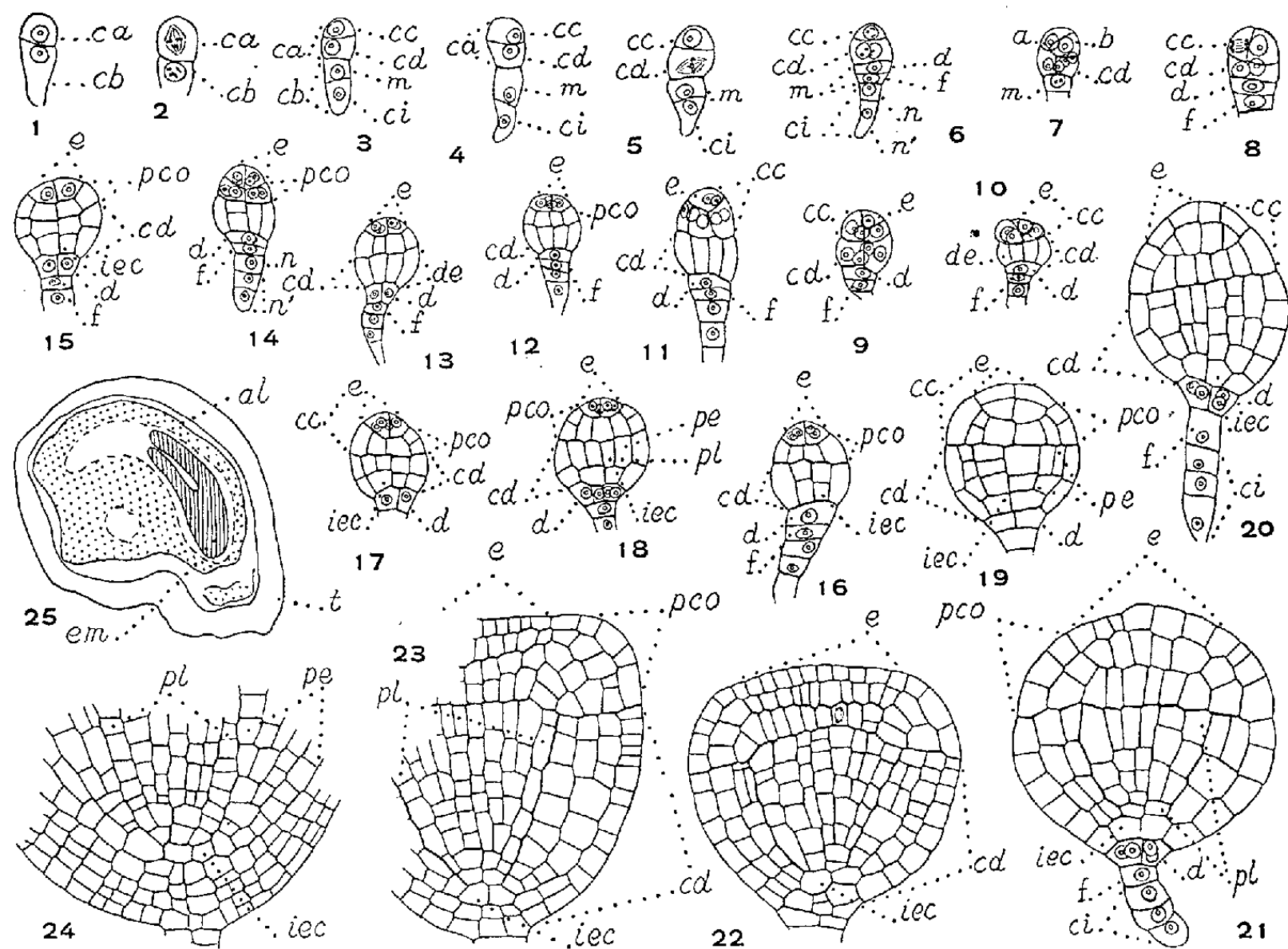


Fig. 1 à 25. — *Nolana prostrata* L. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca*, cellule apicale et *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire; *cc*, cellule terminale de la tétrade ou partie cotylée *s. lato*; *cd*, cellule subterminale de la tétrade ou partie hypocotylée; *m*, cellule intermédiaire et *ci*, cellule inférieure de la tétrade; *a* et *b*, cellules-filles de la cellule supérieure de la tétrade; *d*, cellule-fille supérieure de la cellule *m* ou primordium de la coiffe; *f*, cellule-fille inférieure de la cellule *m*; *e*, cellule épiphysaire ou tissu épiphysaire; *pco*, partie cotylée *s. stricto*; *de*, dermatogène; *pe*, périlème; *pl*, plérôme; *iec*, initiales de l'écorce de la racine; *al*, albumen; *em*, embryon. En 25, schéma de la graine, d'où sont tirés les détails de la radicule embryonnaire figurée en 24. (G  $\times$  370, 280 pour 22, 23 et 24; 27 pour 25.)

Les cellules circumaxiales, par cloisonnement transversal (*fig. 13* à 15), séparent, d'une part, une tétrade supérieure dans laquelle des parois verticales isolent les premiers éléments du périlème et du plérôme (*fig. 16* et 17), d'autre part, une tétrade inférieure qui représente les initiales de l'écorce de la racine. La partie hypocotylée procède donc, dans son ensemble, de l'étage *cd*. La cellule *d*, fille supérieure de *m*, donne naissance à un tissu de pénétration qui produit le primordium de la coiffe dont les portions latérales proviennent des cellules du dermatogène de l'étage *cd*. La cellule *f*, fille inférieure de *m*, et les trois éléments issus de *ci* assurent l'édification d'un suspenseur filamenteux.

L'embryogénie du *Nolana prostrata* reproduit très exactement celle du *Polemonium caeruleum* L. que R. Souèges <sup>(5)</sup> prend comme type représentatif, dans le cinquième groupe de sa classification, du mégarchétype V. Ce groupe, caractérisé par la différenciation d'une cellule épiphysaire à la quatrième génération, comprend également certaines formes d'une Boragacée, l'*Echium vulgare* <sup>(6)</sup>, et d'une Asclépiadacée, l'*Asclepias curassavica* <sup>(7)</sup>. D'autre part, le type embryonomique du *Polemonium*, se superpose très exactement à celui de l'*Hyoscyamus niger* qui représente le même mégarchétype dans le troisième groupe embryonomique, mais il n'y a pas formation d'une cellule épiphysaire chez la Solanacée <sup>(8)</sup>.

Ainsi, les données de l'embryogénie s'accordent avec les théories habituelles qui font des Polémoniacées une famille de transition entre les Gentianales et les Polémoniales. Quant aux Nolanacées, très proches des Polémoniacées, elles présentent également d'incontestables et étroits rapports avec certaines Boragacées et les Solanacées. Il est impossible de les rattacher aux Convolvulacées qui obéissent à des lois embryonomiques bien différentes <sup>(9)</sup>, <sup>(10)</sup>. La meilleure solution serait de les considérer comme une famille autonome à caractères intermédiaires entre ceux des Polémoniales et des Gentianales. Des Solanacées, elles se rapprochent tout particulièrement par l'albumen cellulaire et la courbure qui caractérise l'embryon adulte.

(\*) Séance du 12 août 1957.

(1) *Genera plantarum*, Londres, 2, 1873-1876, p. 865.

(2) *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, 4, n° 3 b, Leipzig, 1895, p. 1.

(3) C. R. METCALFE et L. CHALK, *Anatomy of the Dicotyledons*, 2, 1950, p. 963, Oxford.

(4) *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 375.

(5) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1338; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 86, 1939, p. 289.

(6) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 871.

(7) P. CRÉTÉ, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 772.

(8) R. SOUÈGES, *Embryogénie et Classification* (3<sup>e</sup> fasc., Partie spéciale : *Première période du système*), Paris, 1948.

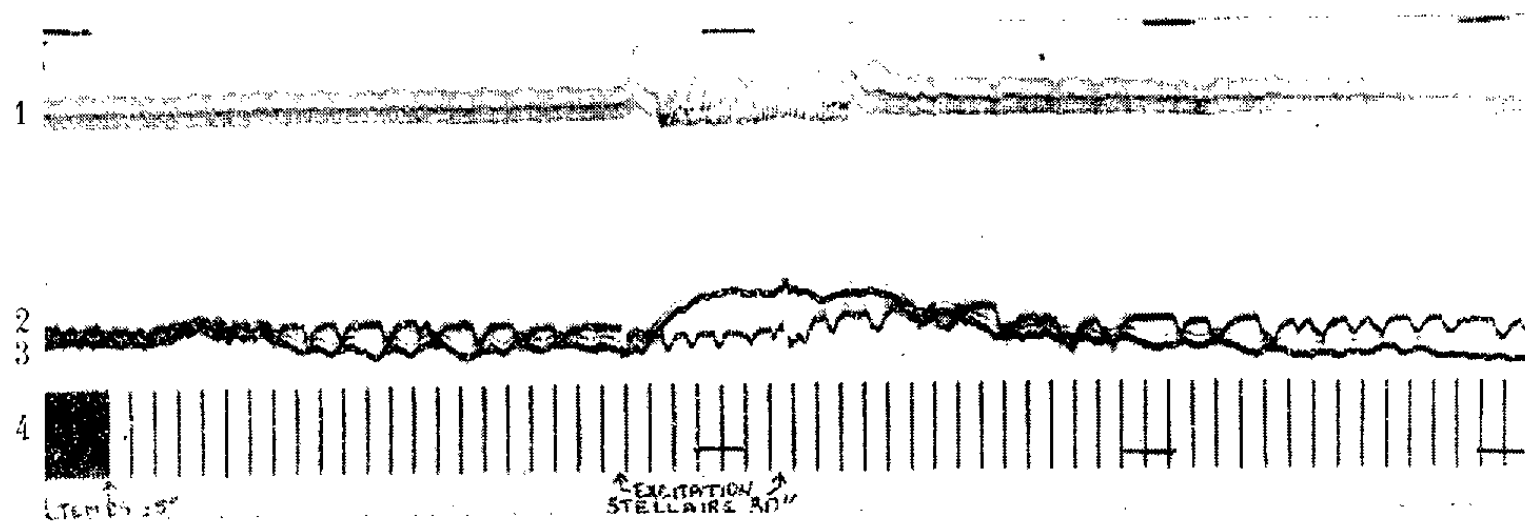
(9) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 813.

(10) R. SOUÈGES, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 100, 1953, p. 28.

PHYSIOLOGIE. — *Du rôle des nerfs sympathiques dans la circulation coronarienne*. Note (\*) de MM. **GEORGES ARNULF** et **ROGER CHACORNAC**, transmise par M. Henri Hermann.

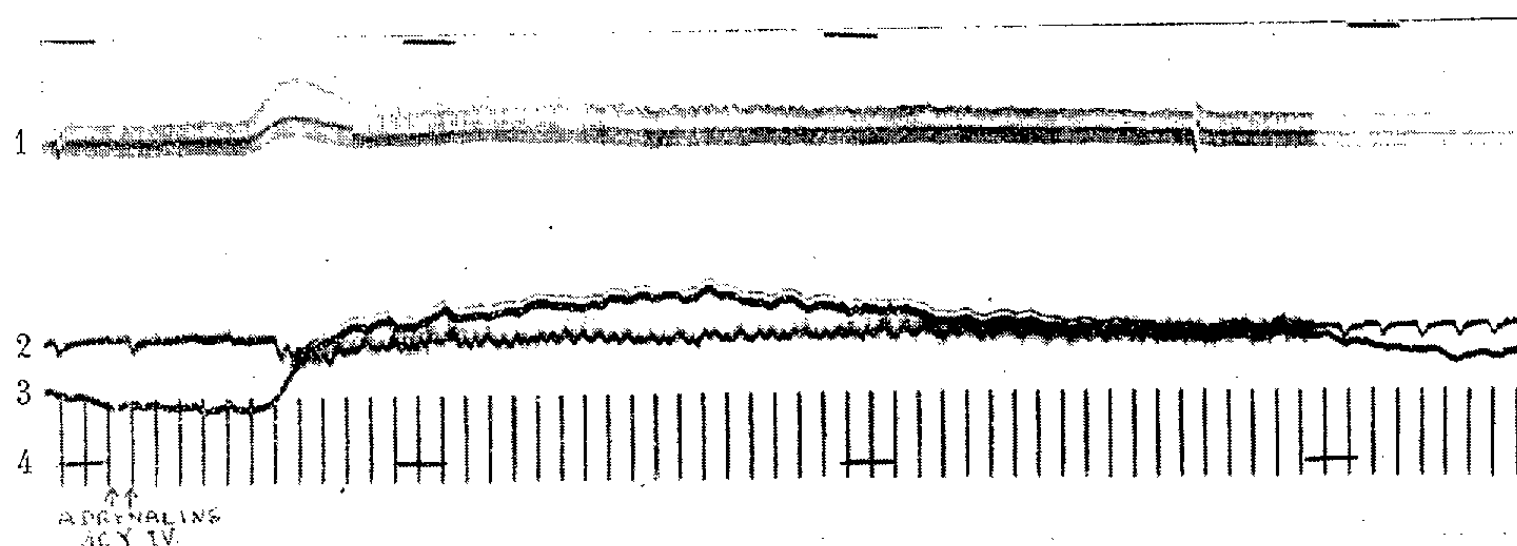
Le rôle de l'innervation sympathique dans la circulation coronarienne reste l'objet de discussions : si les physiologistes estiment généralement qu'elle est vasodilatatrice, les chirurgiens, au contraire, à la suite de R. Leriche et R. Fontaine <sup>(1)</sup> considèrent qu'elle est constrictive au niveau

du cœur comme partout ailleurs. Deux raisons, au moins, expliquent cette discordance : la difficulté technique d'apprécier avec sûreté les changements de calibre des artères coronaires et le fait que la stimulation du ganglion stellaire entraîne une accélération du rythme cardiaque et une augmentation de la pression artérielle, deux facteurs mécaniques qui retentissent inéluctablement sur le débit coronaire. C'est, en effet, ce dernier que les expérimentateurs contemporains ont le plus souvent scruté,



Tracé n° 1. — Chien 12 kg, n° 64, 1<sup>er</sup> mars 1957.

Enregistrement simultané du débit de l'artère coronaire et carotide. La tension artérielle mesurée à la carotide opposée est rendue constante par un vase de compensation branché sur l'aorte terminale. L'excitation électrique du ganglion stellaire gauche déconnecté pendant 30 s provoque une augmentation du débit de l'artère coronaire : 1° Tension artérielle; 2° Débit carotidien; 3° Débit coronaire; 4° Temps : une division = 5 s.



Tracé n° 2. — Même chien que pour le tracé n° 1.

Conditions expérimentales identiques au tracé n° 1. L'injection dans la veine saphène externe de 10 γ d'adrénaline provoque une augmentation prolongée du débit coronaire bien que l'effet hypertenseur soit exclu par le vase de compensation.

tels récemment H. D. Green et Donald S. Gregg (<sup>2</sup>) dont les conclusions ne sont pas formelles, pour les raisons précédentes. Nous nous sommes proposés de lever cette incertitude en nous fixant pour objet d'éliminer, dans la mesure du possible, l'incidence des éléments perturbateurs de l'hémodynamique coronarienne pour mettre en évidence la seule influence vasomotrice de l'excitation des nerfs sympathiques.

Les expériences ont été faites sur le Chien anesthésié au penthiobarbital sodique mis en respiration artificielle sous oxygène par intubation de façon à assurer constamment une bonne hématoxémie. Le débit coronarien est enregistré avec le thermostromuhr de Rein à haute fréquence. Un thermocouple de dimension appropriée est mis en place sur le tronc ou sur une branche collatérale de l'artère coronaire antérieure en le fixant soigneusement sur le segment libéré de telle sorte qu'il ne puisse ni se déplacer ni agir mécaniquement sur le calibre du vaisseau exploré. Des thermocouples sont également dispersés, dans les mêmes conditions sur l'artère carotide, fémorale ou axillaire. L'enregistrement des tracés est fait par transmission optique sur une caméra. L'excitation du ganglion stellaire est effectuée avec appareil de stimulation (charriot de Dubois-Raymond ou stimulateur à ondes rectangulaires). Afin d'éliminer les conséquences de l'hypertension, un vase de compensation est relié à l'aorte abdominale en sa partie terminale de manière à maintenir égale la pression qui règne dans l'arbre artériel : lorsque le niveau tensionnel s'élève, du sang est chassé dans ce vase en quantité telle que la diminution de la masse sanguine compense l'hypertension et conserve à la pression aortique sa valeur initiale. Le système sympathique étant adrénergique, les effets de l'injection intraveineuse d'adrénaline ont été également recherchés dans les mêmes conditions.

Les résultats de l'expérimentation ainsi conduite sur 68 chiens sont les suivants :

1° Pratiquée 122 fois, l'excitation du stellaire gauche ou de la chaîne sympathique dorsale haute a, sans exception, déterminé une augmentation du débit coronarien; contemporanément elle a toujours provoqué l'accélération du cœur et une hausse variable de la pression artérielle;

2° Lorsque le dispositif de compensation est mis en œuvre et que, de ce fait, il n'y a pas de modification tensionnelle, l'excitation ganglionnaire ou caténaire provoque encore une augmentation du débit coronaire; celle-ci n'est donc pas uniquement la conséquence du facteur mécanique qu'est l'hypertension;

3° L'inscription simultanée des débits coronarien et axillaire montre souvent, mais non toujours, que l'excitation du ganglion stellaire les fait varier en sens inverse : le flux coronarien s'accroît tandis que le débit sanguin axillaire fléchit. Cette divergence d'action est particulièrement suggestive;

4° 65 injections intraveineuses d'adrénaline de 1 et 2  $\gamma$ /kg ont constamment développé un accroissement du débit coronaire contemporain de l'hypertension bien connue; ici encore, cet accroissement subsiste lorsque le dispositif de compensation maintient la pression égale. On note, de plus, que l'augmentation du flux coronaire persiste dans les périodes où l'hyper-



tension marque un fléchissement (step adrénalinique). L'importance de cette constatation est soulignée par le fait que, dans le même temps, le débit du sang diminue dans l'artère fémorale;

5° Il arrive fréquemment qu'au cours de l'hypertension adrénalinique le cœur se ralentit fortement, soit par bradycardie sinusale réflexe, soit par apparition d'un rythme extrasystolique bigéminé; or, en cette occurrence, le débit coronarien reste augmenté, tandis que le débit fémoral diminue, ce qui, dans ces cas, permet d'exclure l'intervention du facteur chronotope;

6° La résection du ganglion étoilé seule, ou après résection du ganglion droit, a donné souvent mais non toujours, des effets inverses de ceux de l'excitation; le débit coronarien augmente, alors que celui de l'artère axillaire diminue.

L'ensemble de ces résultats confirme les indications de nos devanciers en ce qui concerne l'augmentation du flux coronarien consécutif à l'excitation électrique du ganglion stellaire ou à l'injection intraveineuse d'adrénaline. Mais, ils montrent en plus la possibilité de dissocier les modifications du débit coronaire et les variations de la pression artérielle et de la fréquence cardiaque. Réserve faite de l'incidence d'un accroissement de l'énergie systolique (action inotrope positive dont la conséquence prévisible est d'ailleurs d'élever la tension artérielle), nous nous croyons autorisés à conclure que les fibres nerveuses à destination des vaisseaux coronaires, contenues dans la chaîne sympathique cervicodorsale et plus particulièrement dans le ganglion étoilé, sont vasodilatatrices.

(\*) Séance du 12 août 1957.

(<sup>1</sup>) R. LERICHE, R. FONTAINE et J. KUNLIN, *C. R. Soc. Biol.*, 110, 1932, p. 299; *C. R. du XLII<sup>e</sup> Congrès français de Chirurgie*, 3-8 octobre 1932, p. 81.

(<sup>2</sup>) D. E. GREGG, *Lea and Febiger*, Philadelphia, 1950.

(Laboratoire de Physiologie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Phénomènes neurosécrétoires et glandes endocrines chez les Opilions*. Note(\*) de M<sup>me</sup> HENRIETTE HERLANT-MEEWIS et M<sup>lle</sup> JACQUELINE NAISSE, transmise par M. Paul Brien.

Le cerveau des Opilions *Phalangium opilio* et *Oligolophus tridens* renferme quatre types de cellules neurosécrétrices. Les glandes endocrines sont représentées par les plaques paranganglionnaires et la glande de mue. Cette dernière subit des transformations au cours d'une intermue. Il semble exister une relation entre l'activité des cellules neurosécrétrices orales, les plaques paranganglionnaires et la glande de mue.

Des cellules neurosécrétrices ont été décrites chez les Arachnides par M. Gabe (<sup>1</sup>) et par R. Legendre (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>). L'activité de ces éléments serait

en rapport avec le fonctionnement d'une glande endocrine semblable aux corpora cardiaca des Insectes et à la glande du sinus des Crustacés. Il n'a pas été signalé jusqu'ici, chez les Arachnides, de glandes comparables aux corpora allata des Insectes ni à la glande thoracique de mue.

Nous avons étudié le cerveau des Opilions : *Phalangium opilio* (L.) et *Oligolophus tridens* (K.). Il renferme quatre espèces de cellules neuro-sécrétrices formant chacune deux groupes pairs : deux amas de cellules orales dans la partie antérieure ventrale du protocerebron, au voisinage des corps pédonculés; deux amas de cellules aborales, sous la medulla visuelle des centres optiques; deux cellules latérales de chaque côté, au-dessus de la couche de globineurones, enfin deux cellules marginales de chaque côté, en avant du corps central sur le bord du cerveau.

On trouve, en outre, des cellules neurosécrétrices tritocérébrales et infra-œsophagiennes.

Chez nos Opilions, les glandes endocrines sont représentées par les plaques paraganglionnaires déjà décrites par Gabe chez *Phalangium opilio*, et par une glande de mue située dans le céphalothorax, en arrière des ganglions cérébroïdes. Cette glande est formée de deux bandes presque verticales qui partent ventralement à gauche et à droite de l'œsophage, remontent obliquement le long des parois postéro-latérales du ganglion cérébroïde et viennent se souder au-dessus de la partie postérieure dorsale du cerveau. Sur tout son parcours, elle est accolée au sinus sanguin céphalique.

En suivant la croissance et la mue d'individus isolés depuis la naissance jusqu'à la maturité sexuelle, il nous a été permis d'observer les variations cycliques des différentes cellules neurosécrétrices et les transformations au niveau des glandes endocrines.

La glande de mue subit les variations suivantes : peu avant la mue et pendant celle-ci, la glande est compacte, les noyaux sont petits, quelques vacuoles apparaissent dans le cytoplasme; 48 h après la mue, les vacuoles cytoplasmiques s'accroissent et confluent en grandes lacunes; les noyaux deviennent volumineux et multiplient leurs nucléoles : ils commencent à se diviser vers le premier tiers de l'intermue; cette division est particulièrement active vers le milieu de l'intermue. A ce moment, les cellules commencent à élaborer une sécrétion phloxinophile; des granules de même aspect sont visibles dans le sinus sanguin proche. Pendant le dernier tiers de l'intermue, la glande élimine son produit de sécrétion et les divisions cessent. A l'approche de la mue suivante, l'organe renferme de nombreux petits noyaux provenant des divisions précédentes, il redevient massif. Après la mue imaginale, l'organe subit une régression, certains noyaux entrent en picnose, le cytoplasme se vacuolise et la glande prend l'aspect d'un corps gras.

Selon les constatations histologiques, cette glande nous apparaît analogue à l'organe Y des Crustacés, et aux glandes de mue des Insectes. Les rapports entre l'activité neurosécrétoire et les glandes endocrines des Opilions pourraient se comprendre de la manière suivante :

Selon le mécanisme déjà décrit par Gabe, les cellules neurosécrétrices orales accumulent leur produit de sécrétion au moment de la mue; immédiatement après celle-ci, la sécrétion quitte les cellules en longeant leur axone et va s'accumuler dans les plaques paraganlionnaires. Ces dernières joueraient ainsi le rôle de réservoir au même titre que la glande du sinus des Crustacés. Nous n'y avons pas constaté de sécrétion propre, elles ne seraient donc pas comparables aux corpora cardiaca des Insectes. Le produit sécrété passerait ensuite dans le sinus sanguin. A ce moment, la glande de mue entrerait à son tour en activité et la substance qu'elle sécrète en passant dans l'hémocœle interviendrait dans le déclenchement de la mue suivante.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Arch. d'anat. micr. et de morph. exp.*, 44, 1955, p. 351-383.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1267.

(<sup>3</sup>) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2255.

NUTRITION. — *Efficacité protidique du sérum de latex d'Hévéa*. Note (\*) de MM. **RAYMOND FERRANDO** et **DANG QUAN DIEN**, transmise par M. Clément Bressou.

Chez le Rat, le sérum de latex d'Hévéa permet la supplémentation d'un régime à base exclusive de céréales. Le gain de croissance ainsi obtenu, sans être aussi élevé que celui donné par le sérum de fromagerie, n'en n'est pas moins intéressant.

La coagulation du latex d'Hévéa dans l'opération préliminaire du traitement de ce liquide donne un résidu appelé sérum de coagulation du latex dont l'aspect rappelle le sérum de fromagerie. C'est en effet l'odeur d'un atelier de traitement du latex, odeur analogue à celle des laiteries et fromageries, qui éveilla notre attention. Cette ressemblance nous a conduit à penser qu'on pourrait utiliser ce sérum de latex dans l'alimentation des animaux.

La teneur moyenne en protides du sérum utilisé est de 0,612 %. Certains sérums dilués dans l'eau et que nous avons utilisés contiennent 0,171 % de protides. Dans les protides on a identifié les acides aminés suivants : leucine, proline, arginine, histidine, lysine, alanine, sérine, tyrosine, valine, glycocolle, acide aspartique. Des dosages de ces acides aminés sont actuellement en cours.

Après une série d'essais poursuivis sur le Rat blanc, nous avons pu constater l'absence de toxicité du produit et nous avons alors déterminé

dans une deuxième expérience l'efficacité protidique du sérum de latex comparée à celle du sérum de fromagerie.

A cette fin, trois groupes, composés chacun de cinq rats pesant en moyenne 65,3 g, reçurent un aliment de base composé de :

Semoule de blé (%).....	90
Huile d'arachide (%).....	5
Mélange minéral <sup>(1)</sup> et vitamines du complexe B (%).....	5

Les vitamines A et D<sup>2</sup> sont données sous forme de gouttes. Les trois groupes reçoivent au biberon et *ad libitum* les liquides suivants :

- pour le groupe I, témoin, de l'eau;
- pour le groupe II, du sérum de fromagerie;
- pour le groupe III, du sérum de coagulation du latex.

Les quantités de liquide consommées sont mesurées quotidiennement. Les rats sont pesés également chaque jour.

Le tableau I donne les résultats obtenus après 25 jours d'expérience.

TABLEAU I.

Lots.	Supplément au régime de base.	Gain journalier par rat (g).	Efficacité (*) protidique.	Aliment de base consommé par jour.	Liquide absorbé par jour.
I.....	»	1,04	1,45	8,2	8,43
II.....	Sérum lait	2,14	2,28	11,5	9,91
III.....	» latex Hévéa	1,50	1,73	8,8	9,74

$$(*) \text{ Efficacité protidique} = \frac{\text{Gain de poids (g)}}{\text{Quantité de protides ingérés (g)}}$$

Cependant on peut considérer que la croissance excédentaire obtenue dans les groupes II et III est due, d'une part, à la quantité d'aliment de base ingéré en supplément et aux protides absorbés avec la boisson. Cette quantité nulle pour le groupe I puisqu'il s'agissait d'eau, se montant respectivement à 2,05 et à 0,93 g pour les groupes II et III absorbant le sérum de fromagerie et le sérum de latex. Pour ces protides excédentaires provenant de la boisson on peut considérer une efficacité protidique de 3,07 g dans le cas du sérum de latex et de 5,09 g dans le cas du sérum de fromagerie.

Il apparaît ainsi qu'avec un régime de base uniquement composé de semoule de blé, le sérum de latex d'Hévéa permet un gain de croissance appréciable qui, sans atteindre celui obtenu avec le sérum de fromagerie, permet d'envisager une supplémentation des protides des céréales, supplémentation dont l'intérêt pratique peut être très grand pour l'élevage se développant dans les zones de plantation d'arbres à caoutchouc.

(\*) Séance du 12 août 1957.

<sup>(1)</sup> R. FERRANDO, *Thèse, Doctorat ès-Sciences naturelles*, 1952.

IMMUNOLOGIE. — *Mécanisme de la détoxification des toxines par le formol. Étude de deux nouveaux dérivés atoxiques antigéniques : 2.4-dinitrofluorobenzène toxoïde et  $\beta$ -propiolactone toxoïde.* Note (\*) de M. MARCEL RAYNAUD, M<sup>lle</sup> JUDITH BLASS et M. ANDRÉ TURPIN, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le fluorodinitrobenzène permet d'analyser les modifications subies par la molécule de toxine lors de sa transformation en anatoxine par le formol. On a trouvé que 26 % des groupes  $\varepsilon$ -NH<sub>2</sub> de la lysine sont bloqués par le formol dans l'anatoxine. Deux nouveaux toxoïdes tétaniques ont été préparés, l'un par action ménagée du fluorodinitrobenzène, l'autre par action de la  $\beta$ -propiolactone sur la toxine tétanique purifiée.

Nous avons fait réagir le 2.4-dinitrofluorobenzène (DNP) [réactif de P. Sanger (<sup>1</sup>)] sur une toxine tétanique de haute pureté, ne présentant qu'un seul constituant décelable à l'électrophorèse, à l'ultracentrifugation et aux tests immunologiques (précipitation spécifique en gel). Si les concentrations relatives de protéine et de fluorodinitrobenzène sont convenablement choisies (concentration en toxine : 200  $\mu$ g d'azote par millilitre; concentration en fluorodinitrobenzène : 0,32  $\mu$ g/ml), on observe en 24 h, à 20°, une disparition complète de la toxicité. Le produit coloré et opalescent obtenu, débarrassé de l'excès de fluorobenzène par dialyse, est soluble et stable à l'obscurité. Il continue de réagir avec l'antisérum antitétanique et son activité floculante est de 80 % environ de celle de la toxine de départ. Le temps de floculation est un peu plus long (8 mn) que celui de la toxine (2 mn), dans les mêmes conditions [sérum identique, concentration : 50 unités de floculation par millilitre; technique G. Ramon (<sup>2</sup>)]. Il s'agit d'un nouveau type de dérivé antigénique atoxique.

Réservant le nom d'anatoxine au dérivé atoxique obtenu par action du formol sur la toxine (<sup>3</sup>), nous proposons pour ce nouveau dérivé le nom de toxoïde-DNP. Il est facile après hydrolyse acide complète de titrer avec précision, par spectrophotométrie, l' $\varepsilon$ -DNP lysine, et après chromatographie sur papier, d'estimer avec une bonne approximation, la teneur en O-DNP-tyrosine et N-imidazol-DNP histidine. On retrouve également dans ces hydrolysats, une faible proportion des dérivés DNP des acides N-terminaux de la toxine tétanique.

On constate que dans le toxoïde tétanique DNP, seule une certaine proportion des groupes réactifs libres sur la molécule de toxine ont réagi, à savoir 26 % des groupes  $\varepsilon$ -NH<sub>2</sub> lysine, et 55 % des groupes OH de la tyrosine. On ne trouve pas de quantité appréciable de N-DNP histidine.

Si l'on emploie une concentration plus élevée de fluorodinitrobenzène, de façon à obtenir un dérivé où 60 % des groupes  $\varepsilon$ -NH<sub>2</sub> de la lysine sont combinés sous forme de dérivé DNP, le corps obtenu est insoluble. Injecté à la Souris jusqu'à des doses correspondant à 20 unités de floculation, il s'est révélé dépourvu de tout pouvoir vaccinant.

Si l'on fait réagir le dinitrofluorobenzène en excès sur une anatoxine formol de haute pureté (obtenue par action du formol sur le même échantillon de toxine pure utilisé dans l'expérience précédente), on constate que les groupes  $\varepsilon$ -NH<sub>2</sub> de la lysine, combinés au formol dans l'anatoxine, ne réagissent pas avec le fluorodinitrobenzène. Les groupes méthyléniques étant éliminés lors de l'hydrolyse acide, la fraction des  $\varepsilon$ -NH<sub>2</sub> lysine combinés avec le formol est obtenue dans l'hydrolysât sous forme de lysine libre. On trouve 26 à 32 % pour cette fraction. La lysine non combinée au formol est retrouvée sous forme de  $\varepsilon$ -DNP-lysine : nous avons ainsi retrouvé 74 % de la lysine totale, ainsi que toute la tyrosine et toute l'histidine sous forme des dérivés O- et N-DNP. La présence de 100 % de O-DNP tyrosine et de 100 % de N-DNP histidine peut être interprétée de deux façons différentes :

1° Dans l'anatoxine formol, il n'y avait pas de combinaison du formol avec les groupes OH tyrosine et N-imidazol histidine;

2° Les combinaisons éventuelles du formol avec l'OH tyrosine et le N-imidazol histidine ont été décomposées par le fluorodinitrobenzène.

Si l'on fait agir sur la toxine tétanique (200  $\mu$ g d'azote par millilitre) de la  $\beta$ -propiolactone (\*) (BPL) (concentration finale 1 %) à 0°, on note une disparition rapide de la toxicité. Au bout de 24 h, le dérivé obtenu, complètement atoxique, continue à flocculer avec le sérum antitétanique. Nous proposons de l'appeler toxoïde BPL.

Le pouvoir antigénique *in vivo* de ces nouveaux toxoïdes est à l'étude.

Le fluorodinitrobenzène se révèle, par ces recherches, comme un réactif de choix pour l'étude des propriétés biologiques des toxines, des enzymes et des virus. On peut en effet bloquer grâce à lui, des proportions déterminées des groupes réactifs  $\varepsilon$ -NH<sub>2</sub> de la lysine, OH tyrosine, N-imidazol histidine (proportions qu'on peut mesurer par l'analyse des produits d'hydrolyse de la protéine) et voir l'influence que ces modifications apportent dans l'activité biologique. Il serait particulièrement important d'étudier son action sur les propriétés infectantes et antigéniques de certains virus. Cette recherche ne présente cependant d'intérêt qu'à condition de faire agir le fluorodinitrobenzène sur des échantillons de virus ou d'enzymes de très haute pureté, condition nécessaire pour que l'étude des produits d'hydrolyse présente une signification.

(\*) Séance du 5 août 1957.

(<sup>1</sup>) *Bioch. J.*, **39**, 1945, p. 507.

(<sup>2</sup>) *C. R. Soc. Biol.*, **86**, 1922, p. 661.

(<sup>3</sup>) G. RAMON, *Comptes rendus*, **177**, 1923, p. 1338.

(<sup>4</sup>) G. A. LO GRIPPO et F. W. HARTMAN, **75**, 1945, p. 123.

La séance est levée à 15 h 15 m.

L. B.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUILLET 1957.

*A history of luminescence from the Earliest Times Until 1900*, by E. NEWTON HARVEY. Philadelphia, The American philosophical Society, 1957; 1 vol. 24 cm.

*Travaux de l'Association internationale de géodésie. Tome XIX, par PIERRE TARDI. Rapports généraux établis à l'occasion de la X<sup>e</sup> Assemblée générale*, Rome, 14-25 septembre 1954. Paris, Au secrétariat de l'Association, 1956; 1 vol. 27 cm.

Œuvres de PIERRE TEILHARD DE CHARDIN. 2. *L'apparition de l'Homme*. 3. *La vision du passé*. Paris, Éditions du Seuil, s. d.; 2 vol. 19,5 cm.

*Les rouilles des légumineuses fourragères et spontanées*, par A.-LUCIEN GUYOT. Paris, Paul Lechevalier, 1957; 1 vol. 25 cm (présenté par M. R. Heim).

*Major activities in the atomic energy programs. January-June 1955*. Washington, United States Atomic energy commission, 1955; 1 vol. 23 cm.

*A catalogue of 9867 stars in the southern hemisphere with proper motions exceeding 0."2 annually*, by WILLEM J. LUYTEN. Minnesota, Minneapolis, The lund Press, 1957; 1 vol. 28 cm.

*International Astronomical Union. Transactions of the international astronomical Union*. Vol. IX, 1955. Ninth general assembly held at Dublin 29 August to 5 September 1955, by P. Th. OOSTERHOFF, Cambridge, At the University Press, 1957; 1 vol. 25,5 cm.

*Internationalität in den Naturwissenschaften*, von BERNHARD PEYER. Separatabdruck aus der Festschrift Max Huber vom Krieg und vom Frieden; 1 fasc. s. d.; 24 cm.

*Die Entwicklung des Schädelskeletes von Vipera aspis*, von BERNHARD PEYER, in *Morphologischen Jahrbuch*, Band XLIV, Heft 4. Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1912; 1 fasc. 23,5 cm.

Extrait de *Mitteilungen der Badischen geologischen Landesanstalt*, Band VIII, Heft 2, 1919. *Ueber ein neues Rhätvorkommen im Keuper des Donau-Rheinzuges*, von FERDINAND SCHALCH, und BERNHARD PEYER, mit Tafel XXIX-XXXIV und 3 Textfiguren; 1 fasc. 27 cm.

*Ferdinand Schalch 1848-1918*, von BERNHARD PEYER, in *Nekrologen zu den Verhandlungen der Schweiz. Naturf. Gesellschaft*. Lugano, 1919; 1 fasc. 23 cm.

*Ferdinand Schalch und seine Sammlung*, von BERNHARD PEYER, in *Fremden- und Verkehrs-Zeitung*, n° 1, 1919; 1 fasc. 22,5 cm.



*Ueber Wesen und Ziele der Palaeontologie*, von BERNHARD PEYER, in *Mitt. der Naturh. Gesells. Winterthur.*, Heft 13, 1919-1920; 1 fasc. 23 cm.

Extraits de *Anatomischer Anzeiger*, Band 52, n° 3-4, 1919 : *Die Flossenstacheln der Welse*, von BERNHARD PEYER. Band 53, n° 4, 1920 : *Zum Problem der Entstehung der Zahnform*, von BERNHARD PEYER; 1 feuille et 1 fasc. 23,5 cm.

Extraits de *Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft*, 1920 : *Fossile Welse aus dem Eocän Ägyptens*, von BERNHARD PEYER; — 1925 : *Vorläufige Mitteilung über Trias-Fossilien aus Meride (Tessin)*, von BERNHARD PEYER; — 1926 : *Ueber einen Fall von Caries an einem Rochengebiss*, von BERNHARD PEYER; — 1926 : *Medizinisches bei Martial*, von BERNHARD PEYER und M. REMUND; — 1928 : *Bestätigung einer von Francesco Redi im Jahre 1684 veröffentlichten Beobachtung. Kurzer geschichtlicher Überblick über die Untersuchungen des Geschlechtsapparates der Gastropoden*, von BERNHARD PEYER; — 1932 : *Fritz Oppliger 1861-1932*, von BERNHARD PEYER; — 1934 : *Zehn Jahre Tessiner Fossiliengrabung des Zoologischen Museums der Universität Zürich*, von BERNHARD PEYER; Band XLV, 1934 : *Ein Saurierwirbel aus dem Terrain i chailles von Grellingen (Berner Jura)*, von BERNHARD PEYER und ED. KOEHLIN; 5 feuilles et 3 fasc. 23 cm.

*Eröffnungsrede des Jahrespräsidenten*, von BERNHARD PEYER, in *102 Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft*. Schaffhausen, 1921; 1 fasc. 23 cm.

*Ueber die Flossenstacheln der Welse und Panzerwelse, sowie des Karpfens*, von BERNHARD PEYER. Leipzig, W. Engelmann, 1922; 1 fasc. 23 cm.

*Abhandlungen der Bayerische Akademie der Wissenschaften*. XXX, Band 5. *Ergebnisse der Forschungsreisen Prof. E. Stromers in den Wüsten Ägyptens*. II. *Wirbeltier-Reste der Baharije-Stufe (unterstes Cenoman)*. 6. *Die Ceratodus-Funde*, von BERNHARD PEYER. München, 1925; — V. *Tertiäre Wirbeltiere*. 2. *Die Welse des ägyptischen Alttertiärs nebst einer kritischen Übersicht über alle fossilen Welse*, von BERNHARD PEYER. München, 1928; 2 fasc. 29,5 cm.

Id. *Mitteilungen über die Wirbeltierreste aus dem Mittelpliozän des Natrontales (Ägypten)*. 7. *Selachii und Acanthopterygii*, von WILHELM WEILER nebst einem Anhang über die Mittelpliozänen Siluriden des Natrontales, von BERNHARD PEYER. München, 1926; 1 fasc. 22 cm.

*Die Kopulation von Limax cinereoniger Wolf.*, von BERNHARD PEYER und E. KUHN. Zürich, 1928; 1 fasc. 24 cm.

Extrait de *Nekrologen zu den Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft*. Lausanne, 1928 : *Professor Dr Jakob Meister 1850-1927*, von BERNHARD PEYER; 1 fasc. 23 cm.

Extraits de *Bericht über die achte Jahresversammlung der Schweizerischen Paläontologischen Gesellschaft*. *Eclogæ geologicae Helvetiae*, Band 21, n° 2, 1928 : *Scarus baltringensis Probst aus der marinen Molasse von Benken am Kohlfirst, Kt. Zürich*; — *Rochen-Eikapseln aus den Horwerschichten (unteres Stampien) von Grisigen, Kt.*



Luzern; — Band 24, n° 2, 1931 : *Ueber einen Placodontierzahn aus dem Lias von Arzo*; — Band 25, n° 2, 1932 : *Saurierwirbel aus der Lettenkohle der Schambelen*; — Band 26, n° 2, 1933 : *Ueber einen Acrodus. Zahn aus dem Basler, Dogger, mit Bemerkungen über das Selachiergebiss im allgemeinen*; — Vol. 30, n° 2, 1937 : *Ein fossiler Ganoidfisch aus der Val Sassa Graubünden*; — Vol. 31, n° 2, 1938 : *Ueber einen Schädebrest eines Carnivoren aus der Meeresmolasse von Wildensbuch, Kt. Zurich*; — Vol. 32, n° 2, 1939 : *Ueber die Rekonstruktion des Skelettes von Tanystropheus*; — Vol. 48, n° 2, 1955 : *Demonstration von Trias-Vertebraten aus Palästina*; — *Demonstration eines fossilen Seesternes aus den Glarner Bergen*, von BERNHARD PEYER. Basel, Birkhäuser; 10 fasc. 24 cm.

*Veröffentlichungen der Schweizerischen Gesellschaft für Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften. VI. Medizinisches aus Martial mit ergänzungen aus Juvenal und einem Naturgeschichtlichen anhang*, von BERNHARD PEYER und H. REMUND. Zurich et Leipzig, Orell Füssli Verlag, 1928; 1 fasc. 21 cm.

Id. VIII. *Der Arzt Johann Conrad Peyer 1653-1712*, von BERNHARD PEYER. XIII. *Bildnis und Siegel des arztes Johann Conrad Peyer 1653-1712*, von BERNHARD PEYER und HEINRICH PEYER. 2 fasc., 1932 et 1943, 29 cm.

Extrait de *Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zurich*, LXXIV, 1929 : *Professor Dr Louis Rollier zu seinem 70. Geburtstag am 19. mai 1929*, von BERNHARD PEYER; — LXXVI, 1931 : *Louis Rollier (1859-1931; Mitglied der Gesellschaft seit 1905)*, von BERNHARD PEYER; 1 fasc. et 1 feuille 24 cm.

Id. LXXXV, 1940 : *Beiträge zur Kenntnis des Gebisses von Heloderma*, von CARL ODERMATT; — LXXXVII, 1942 : *Beiträge zur Kenntnis des Gebisses von Varanus salvator Laur.*, von PHILIPPE BULLET. Zurich, Fretz Ag.; 2 fasc. 24 cm.

Extraits de *Revue suisse de zoologie*. Tome 36, n° 3, 1929 : *Das Gebiss von Varanus L. und von Dracaena Guianensis Daud.*, von BERNHARD PEYER; — Tome 53, n° 4, 1946 : *Beiträge zur Kenntnis des Selachiergebisses*, von ERNST MARQUARD; — Tome 54, n° 19, 1947 : *Ueber den Zahnwechsel bei Selachiern*, von HANS HEINRICH LANDOLT; 3 fasc. 24,5 cm.

Extraits de *Centralblatt f. Min. etc.*, 1930 : *Tanystropheus longobardicus Bass. sp.*, von BERNHARD PEYER; — 1931 : *Macrocnemus, nicht Macrochemus*, von BERNHARDT PEYER; — 1931 : *Paraplacodus broilii nov. gen. nov. sp., ein neuer Placodontier aus der Tessiner Trias*, von BERNHARD PEYER; 1 feuille et 2 fasc. 22,5 cm.

Extraits de *Handbuch der vergleichenden Anatomie*. Band 1, 1931 : *Hartgebilde des Integumentes*; — Band 3 : *Zähne und Gebiss*, von BERNHARD PEYER. Berlin und Wien, Verlag von Urban und Schwarzenberg; 2 fasc. 26 cm.

Extraits de *Schweizerischen Paleontologischen Gesellschaft. Série Zoologie*. Band L, 1931 : *Die Triasfauna der Tessiner Kalkalpen. I. Einleitung. II. Tanystropheus longobardicus Bass. sp.*, von BERNHARD PEYER; — Band LI, 1931 : *III. Placodontia. IV. Ceresiosaurus calcagnii nov. gen. nov. spec. V. Pachypleurosaurus edwardsii Corn. sp.*, von BERNHARD PEYER; — Band LIII, 1933 : *VI. Note sur un Miocidaris nouveau*, par ALPHONSE JEANNET; — Band LIII-LIV, 1934 : *VII. Neubeschreibung der Saurier*

von *Perledo*, von BERNHARD PEYER; — Vol. LV, 1935 : VIII. *Weitere Placodontierfunde*, von BERNHARD PEYER; — Vol. LVI, 1935 : IX. *Pachypleurosaurus edwardsii*, *Cornalia* sp. *Osteologie-Variationsbreite. Biologie*, von RAINER ZANGERL; — Vol. LVII, LVIII, LIX, 1937 : X. *Clarazia schinzi* nov. gen. nov. spec. XI. *Hescheleria rübeli* nov. gen. nov. spec. XII. *Macrocnemus bassanii* Nopcsa, von BERNHARDT PEYER; — Band LX, 1937 : XIII. *Beiträge zur Kenntnis des Ganoidengebisses, insbesondere des Gebisses von Colobodus*, von SIGMUND EGIL GUTTORMSEN; — Band LXII, 1939 : XIV. *Paranotosaurus amsleri* nov. gen. nov. spec., von BERNHARD PEYER; — 1945 : XV. *Beiträge zur Kenntnis des Ladinikums im Gebiete des Monte San Giorgio*, von ALBERT WIRZ; — 1946 : *Die schweizerischen Funde von Asteracanthus (Strophodus)*, von BERNHARD PEYER; — Band LXV, 1947 : XVI. *Beiträge zur Kenntnis des Ichthyosauriergebisses*, von ALBERT BESMER; — Band LXX, 1954 : *Ein Gebissfund von Lepidotus aus dem oberen weissen Jura von Thayngen, Kt. Schaffhausen (Schweiz)*, von BERNHARD PEYER; — Band LXIX, 1952 : XVII. *Askeptosaurus italicus* Nopcsa, von EMIL KUHN. Basel, Birkhäuser Ag.; 14 fasc. 32 cm.

Extraits de *Volks Hochschule*. Heft 6, 1933 : *Fritz Drevermann*, et Heft 6, 1934 : *Zum IV. Internationalen Radiologen-Kongress*, von BERNHARD PEYER. Zurich; 2 fasc. 22,5 cm.

Extraits de *Acta Radiologica*. Vol. XV, fasc. 4-5, mars 1934 : *Ueber die Röntgenuntersuchung von Fossilien, hauptsächlich von Vertebraten*, von BERNHARD PEYER; — mai 1934 : *Ueber die anwendungsmöglichkeiten der Röntgenuntersuchung in der zoologie*, von H. R. SCHINZ und BERNHARD PEYER. Stockholm, Norstedt and Söner; 2 fasc. 25 cm.

*Hescheleria rübeli* nov. gen. nov. spec., von BERNHARD PEYER. Zurich, 1936; 1 feuillet 23 cm.

*Die Lösung eines paläontologischen Rätsels*, von BERNHARD PEYER, in *Bericht. Halle (Saale)*, 1937; 1 fasc. 25,5 cm.

*Die Triasfauna der Tessiner Kalkalpen*, von BERNHARD PEYER, in *Forschungen und Fortschritte*, n° 30, 1937; 1 fasc. 30 cm.

*Eine Molluskenfauna aus dem Neogen von Iquitos am Oberen Amazonas in Peru*, von LEONARD DE GREVE. Thèse. Basel, E. Birkhäuser, 1938; 1 fasc. 32 cm.

*Ueber Tholodus Schmidti* H. V. Meyer, von BERNHARD PEYER, in *Palæontographica*, Band XC, n° A. Stuttgart, E. Schweizerbart's Verlagsbuchhandlung, 1939; 1 fasc. 30 cm.

*Saurierjagd in den Tessiner Kalkalpen*, von BERNHARD PEYER, in *Die Alpen*, 1941, Heft 11. Bern, Stämpfli and Cie; 1 fasc. 25,5 cm.

Extraits de *Schweizerischen Palæontologischen Abhandlungen herausgegeben von einer Kommission der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft*, Band 63, 1942 : *Fossile Riesenschildkröten aus der oberen Süsswassermolasse*, von BERNHARD PEYER; — Band 72, 1955 : *Die Triasfauna der Tessiner Kalkalpen*. XVIII. *Helveticosaurus zollingeri* n. g. n. sp., von BERNHARD PEYER; — Band 72, 1956 : *Ueber zähne von Haramiyden, von Triconodonten und von wahrscheinlich synapsiden Reptilien aus*

*dem Rhät von Hallau Kt. Schaffhausen, Schweiz*, von BERNHARD PEYER. Basel, Birkhäuser Verlag; 3 fasc. 32 cm.

*Brief an Ernst Schelbli in Hallau*, von BERNHARD PEYER. Zurich, 2 nov. 1944; 1 fasc. 18 cm.

*Beiträge zur Kenntnis von Rhät und Lias*, von BERNHARD PEYER, in *Eclogæ geologicæ helveticæ*, vol. 36, n° 2, 1943. Basel, Birkhäuser and Cie, 1944; 1 fasc. 24,5 cm.

1924-1944. *Die Reptilien vom Monte San Giorgio*, von BERNHARD PEYER. Zurich, Fretz Ag., 1944; 1 fasc. 24 cm.

*Beiträge zur Kenntnis des gebisses von Rana esculenta L. mit besonderer Berücksichtigung des Zahnwechsels*, von PAUL MEYER. Zurich, Fretz Ag., 1944; 1 fasc. 22,5 cm.

*Ueber Algen und Pilze in tierischen Hartsubstanzen*, von BERNHARD MEYER, in *Archiv der Julius Klaus-Stiftung*. Band XX, 1945. Série Zoologie. Zurich, Orell Füssli, 1945; 1 fasc. 24,5 cm.

*Die biologischen arbeiten des arztes Johannes von Murali 1645-1733*, von BERNHARD PEYER. Thayngen, Buchdruckerei Karl Augustin, 1946; 1 vol. 30 cm.

(A suivre.)



# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 26 AOUT 1957.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

*Notice nécrologique sur LORD CHERWELL OF OXFORD*  
(FREDERICK ALEXANDER LINDEMANN) (\*),

*Correspondant pour les Sections des Académiciens libres*  
*et des Applications de la Science à l'Industrie,*

par M. MAURICE DE BROGLIE.

L'Académie des Sciences vient de perdre, le 3 juillet dernier, à Oxford, LORD CHERWELL, professeur de Philosophie expérimentale à l'Université d'Oxford, Membre de la Société royale de Londres depuis 1920. Il avait été élu Correspondant de l'Académie des Sciences le 13 juin 1955 et nous espérons le voir figurer bientôt parmi les Associés étrangers.

Originaire d'une famille rhénane et fils d'un astronome distingué établi en Angleterre bien avant la guerre de 1914, physicien bien connu autrefois sous le nom de Frédéric Lindemann, il s'était d'abord fait remarquer par de nombreuses recherches sur les chaleurs spécifiques des corps solides.

Pendant la guerre de 1914, il était pilote expérimental de la « Royal Air Force » et s'était signalé par un exploit remarquable en montrant qu'un avion entraîné dans un accident de vol (que l'on considérait comme toujours fatal) pouvait se tirer de ce terrible danger. Il en avait prévu théoriquement le moyen et tint à faire lui-même l'expérience qui devint bientôt légendaire.

Pendant la seconde guerre mondiale, il fut le principal collaborateur technique de Winston Churchill, à qui il fut à même de rendre les plus précieux services. Élevé à la pairie à la fin de la dernière guerre sous le nom de Lord Cherwell of Oxford, il avait reçu peu après le titre de Viscount. Il dirigeait le laboratoire Clarendon qui, sous son impulsion, redonna à l'Université d'Oxford un rôle important dans la physique moderne.

Atteint d'une maladie de cœur, résultant de ses nombreux voyages en avion c'est à ce mal qu'il a succombé en laissant à tous ceux qui l'avaient connu, le souvenir d'un ami de la France et d'un homme particulièrement remarquable à tous les points de vue.

(\*) Séance du 12 août 1957.

HYDRAULIQUE. — *Sur les tourbillons*. Note (\*) de M. CHARLES CAMICHEL.

L'auteur explique comment on produit un tourbillon constant ayant un axe fixe ; il applique le théorème de Stokes pour sa mesure.

Dans la Note du 13 août 1956, nous avons décrit et expliqué les indéterminations d'un tourbillon produit par l'écoulement de l'eau contenue dans un bassin ABCD (fig. 1) muni à la partie inférieure d'un orifice O et alimenté par une pompe P maintenant un niveau constant.

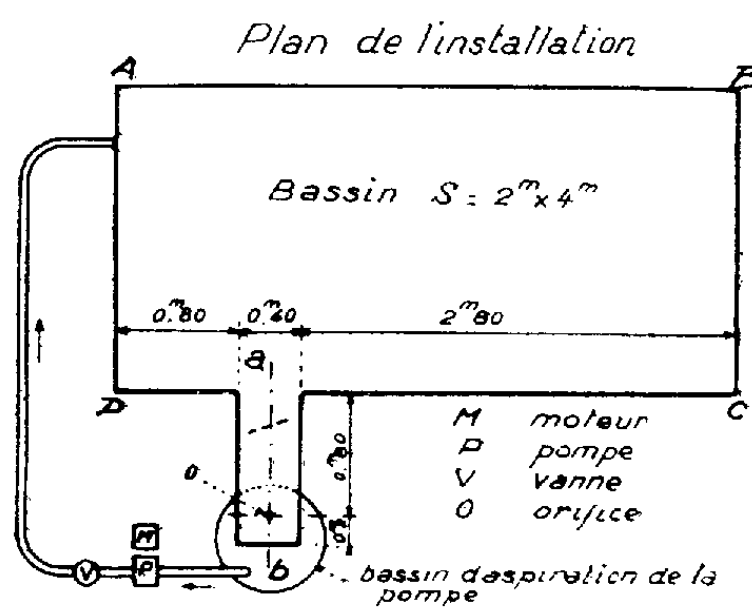


Fig. 1.

Il paraît intéressant de dire pourquoi nous avons commencé cette étude des tourbillons par une observation très particulière, celle de leurs indéterminations : nous voulions obtenir un tourbillon constant ayant un axe fixe et réalisant ainsi les conditions indispensables pour des mesures précises. Au cours de nos recherches, M. L. Monferran, observant l'écoulement par gravité du bassin ABCD (le groupe motopompe étant arrêté) a remarqué les variations d'intensité du tourbillon produit quand la hauteur de l'eau au-dessus de l'orifice devient assez faible, l'intensité du tourbillon étant évaluée par la profondeur de la cavitation. Reprenant ensemble cette observation, nous avons obtenu des variations d'intensité capables de changer le sens de rotation du tourbillon, comme dans le cas de la Note précédente. L'explication est la même que celle déjà donnée dans celle-ci : ce sont les variations des courants dans le grand bassin

qui provoquent les variations d'intensité ou de sens de rotation du tourbillon observées dans le petit bassin en plexiglas. Dans ces conditions, il nous a suffi de mettre le groupe motopompe en marche et d'abandonner le système à lui-même pour réaliser les indéterminations spontanées que nous venons de rappeler.

Ces indéterminations du tourbillon se produisent fréquemment et même quand le changement de sens de rotation n'a pas lieu, le tourbillon présente des variations d'intensité suffisantes pour empêcher toute mesure.

Pour avoir un tourbillon constant, nous avons dû modifier l'installation et placer dans le petit bassin une plaque obstacle marquée en pointillé (*fig. 1*) inclinée de façon à produire un tourbillon ayant le sens inverse des aiguilles d'une montre pour un observateur regardant au-dessus de la surface libre du petit bassin, la hauteur de l'eau dans le petit bassin au-dessus de l'orifice de 3 mm de diamètre étant réglée à 30 mm, et disposer au-dessous de celui-ci un tube renfermant un bouchon-robinet de révolution autour de l'axe de l'orifice et augmentant de 68 cm la charge sous laquelle l'eau s'écoule par des orifices latéraux. Les parois du petit bassin à l'aval étaient recouvertes à l'intérieur d'une feuille mince de plexiglas en forme de cylindre ayant comme directrice une demi-circonférence de 40 cm de diamètre. On obtient ainsi un tourbillon constant ayant exactement le même axe que l'orifice en mince paroi.

De part et d'autre du petit bassin se trouvent deux arcs produisant deux faisceaux lumineux. Celui de gauche comprend une fente verticale et une lentille formant l'image réelle de la fente exactement sur l'axe vertical de l'orifice en mince paroi; l'axe de ce faisceau est normal aux parois latérales du petit bassin. L'ensemble du système optique peut se déplacer latéralement avec précision afin de faire des coupes du tourbillon par des plans verticaux normaux aux parois latérales du petit bassin. Le système optique de droite comprend un arc, une fente horizontale parallèle aux parois latérales du petit bassin, une lentille qui forme une image réelle de la fente coupant normalement l'axe de l'orifice en mince paroi. L'axe de ce faisceau est normal aux parois latérales du petit bassin. Le système optique peut être soulevé et abaissé d'une seule pièce avec précision.

Un cinéma permet de photographier les coupes verticales du tourbillon à travers la face aval du petit bassin et les coupes horizontales à travers la surface libre.

Les coupes horizontales étant photographiées à travers la surface libre, les images des points les plus voisins de l'axe du tourbillon sont altérées par la cavitation. Pour déterminer les distances à l'axe des points à partir desquels cette déformation se produit, on met sur le plan de la fente horizontale une graduation en millimètres dont les traits sont normaux à cette fente. Comme nous l'avons déjà dit, la lentille donne une image

réelle de la fente horizontale qui coupe normalement l'axe de l'orifice. Les rayons lumineux aboutissant à cette image tracent dans le liquide un calibre hydraulique horizontal qu'on photographie (*fig. 2 a*) en même temps que le tourbillon; on photographie ensuite dans l'eau immobile un

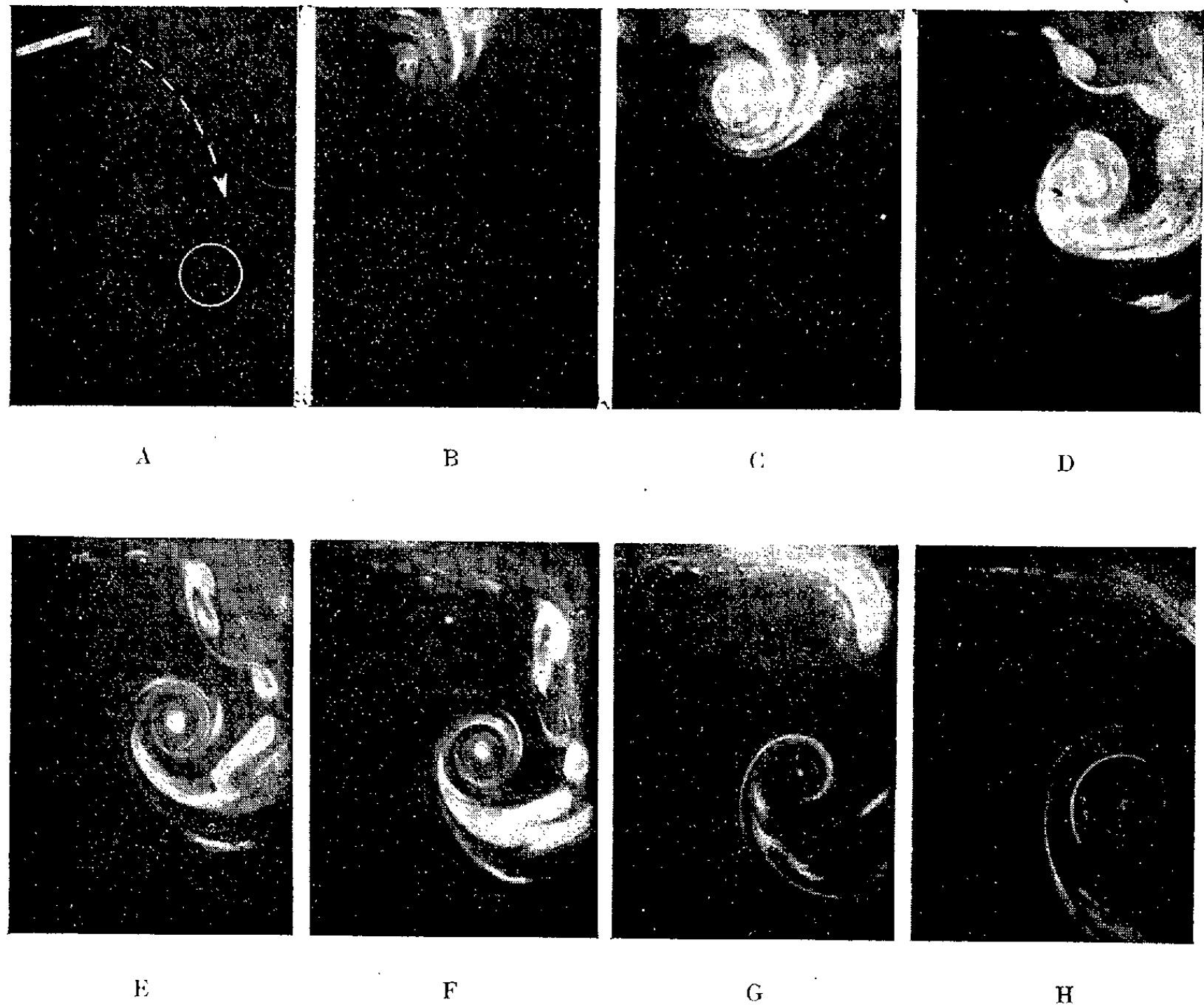


Fig. 3. — Parcours et transformation d'un tourbillon.

Le tourbillon produit instantanément à l'arête de la plaque inclinée [marquée en pointillé (*fig. 1*)] par l'ouverture brusque du robinet aval se détache de celle-ci et vient se fixer autour de l'axe de l'orifice en mince paroi où il se serait lentement formé si l'on avait ouvert lentement le robinet aval.

Pour cette expérience, le diamètre de l'orifice était : 15 mm.

En A, orifice et plaque-obstacle marqués en blanc;

en H, ombre de la cavitation qui apparaît à la fin du parcours.

calibre ordinaire portant sur sa face supérieure une graduation  $5 \times 5$  mm située exactement dans le plan horizontal du calibre hydraulique (*fig. 2 b*), le niveau de l'eau au-dessus de l'orifice étant dans les deux cas 30 mm. On voit sur la photographie (*fig. 2 a*) comparée à la photographie (*fig. 2 b*) que les images sont déformées seulement pour des points dont la distance à l'axe est inférieure à 3 mm et plus loin (tableau des circulations), que les mesures ne portent que sur des points dont la distance à l'axe est au minimum 5,2 mm. Les photographies se font donc correctement.



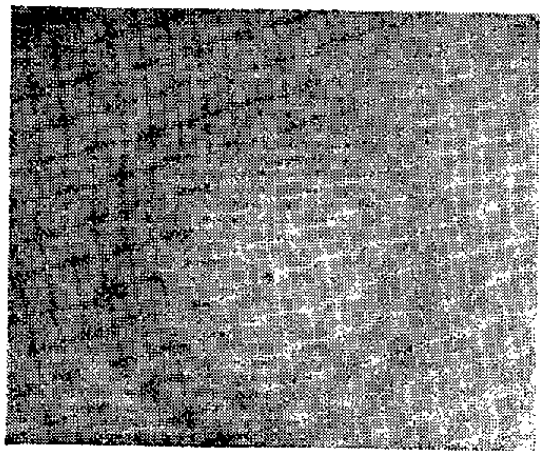
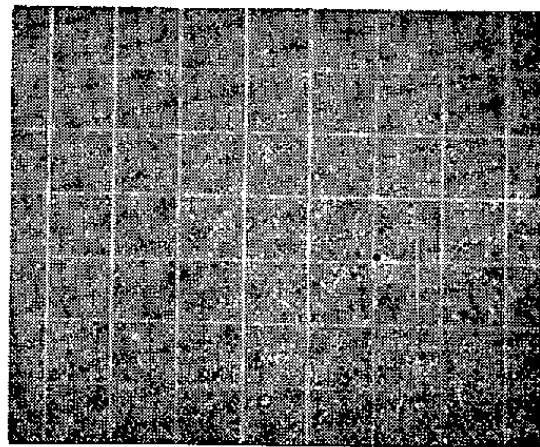
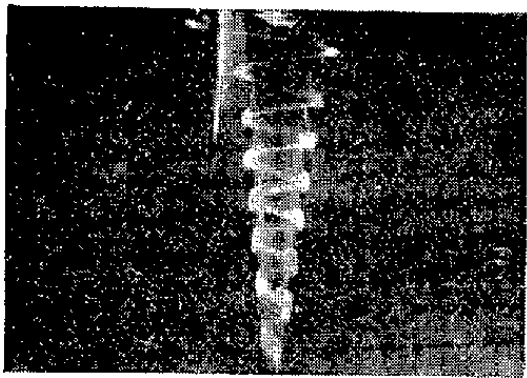
Fig. 2 *a*.Fig. 2 *b*.

Fig. 4.

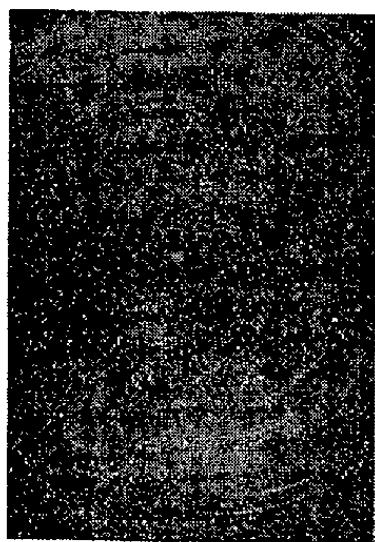


Fig. 5.

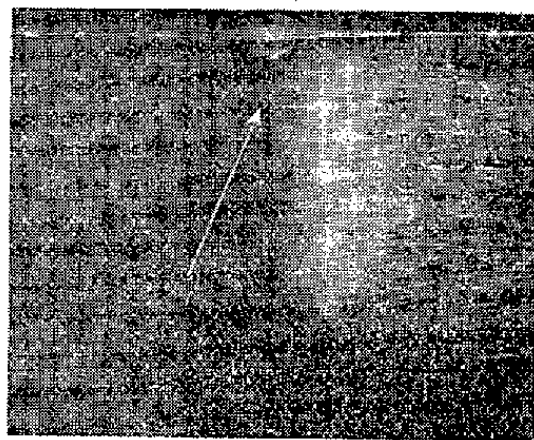


Fig. 6.

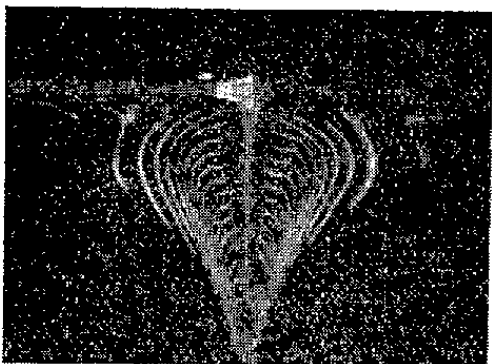


Fig. 7.



Fig. 8.

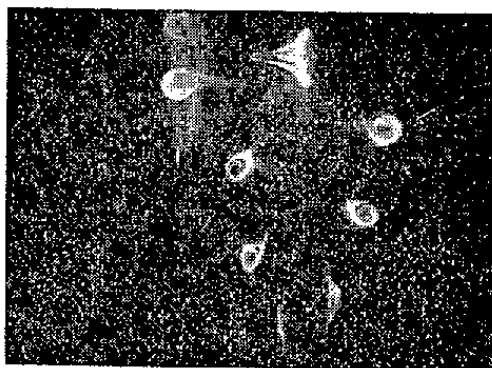


Fig. 9.

Fig. 2 *a*. — Photographie du calibre hydraulique déformée par la cavitation du tourbillon.

Fig. 2 *b*. — Photographie du calibre ordinaire  $5 \times 5$  mm remplaçant le calibre hydraulique en eau immobile.

Fig. 4. — Un filet du tourbillon rendu visible par du chlorure d'argent dilué ; on voit une agglomération des filets qui se produit à la partie inférieure.

Fig. 5. — Détermination de la circulation le long des contours choisis autour du tourbillon, coupe horizontale.

Fig. 6. — Photographie d'une coupe verticale, rendue visible par de l'aluminium et montrant les filets horizontaux de l'enrobage.

Fig. 7. — Coupe verticale : enrobements rendus visibles par de la fluorescéine, sous leur forme la plus simple.

Fig. 8. — Tourbillon complexe rendu visible par du chlorure d'argent dilué entourant le tourbillon ordinaire ; à la partie supérieure, la surface libre réfléchit le tourbillon et la cavitation (fig. 9 et 7).

Fig. 9. — Tourbillon complexe rendu visible par du chlorure d'argent dilué ; on remarque le filet central du tourbillon ordinaire rendu visible par l'aluminium. Changement de pas de la figure 9 à la figure 8 par augmentation de l'alimentation.



Nous allons maintenant décrire la formation du tourbillon : nous prendrons à dessein le cas d'une ouverture rapide du robinet aval, cela nous permettra de donner un exemple d'un phénomène assez fréquent en hydraulique qui ne paraît pas avoir été étudié, le transport d'un tourbillon : on ouvre le robinet aval, le tourbillon qui se forme à l'arête de la plaque obstacle inclinée se détache de celle-ci et se déplace vers l'orifice en mince paroi (*fig. 3*). On le voit pendant son parcours, déformé par les autres tourbillons qui se sont produits en même temps que lui, il s'épure; arrivé à destination, il prend la place qu'il occupera autour de l'axe de l'orifice; il continue à s'épurer et il augmente d'intensité sous les mêmes influences qui interviennent dans le cas d'une ouverture lente. L'augmentation d'intensité du tourbillon est manifestée par la cavitation qui se forme et dont on voit l'ombre dans la photographie H (*fig. 3*), comme dans l'observation de M. Monferran citée plus haut. Il faut remarquer que, dans son déplacement, le tourbillon change de nature.

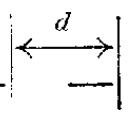
Le tourbillon est formé. Si l'on examine sa coupe verticale on voit : au centre, le tourbillon proprement dit, autour de lui le corps du tourbillon (enrobements). Dans la figure 9, on voit un filet du tourbillon rendu visible par une particule d'aluminium; on voit d'autres filets du tourbillon en mettant dans le liquide du chlorure d'argent très dilué (*fig. 4*).

Les enrobements les plus rapprochés du tourbillon dans la partie supérieure de celui-ci sont constitués par des courants horizontaux aboutissant au tourbillon central. Pour le montrer, il suffit de faire des coupes horizontales (*fig. 5*) et des coupes verticales (*fig. 6*), en dehors du tourbillon, dans lesquelles les filets horizontaux de l'enrobement se traduisent par des traits parallèles à la surface libre (*fig. 6*). Cette horizontalité des courants d'enrobements dans le tiers supérieur du tourbillon est une circonstance heureuse dont nous profitons pour prendre à travers la surface libre la photographie d'une coupe horizontale permettant de déterminer la circulation des vitesses le long de divers contours fermés autour du tourbillon.

Nous mettons dans l'eau, à l'avance, l'aluminium sélectionné suffisant pour rendre visibles les divers écoulements et courants.

Le film terminé est projeté agrandi sur un écran où les mesures sont facilement exécutées.

*Film du 9 mai 1957 (fig. 5) :* Orifice en mince paroi, 3 mm de diamètre; Charge totale, 3 cm au-dessus du plan de l'orifice + 68 cm du tube du robinet; Débit, 15,0 cm<sup>3</sup>/s; Température, 13,1° C; 10 tours du disque de 24 dents en 15,0 s; 5 mm du calibre donnent 42,5 mm en projec-

tion —  —; Photographie de la coupe horizontale à 5 mm au-dessous de la surface libre.

On voit dans ce tableau que la circulation est sensiblement constante

sur les contours de 2 cm à 1,14 cm de rayon, mais qu'elle diminue à partir du contour de 0,88 cm de rayon.

Projection sur l'écran.		$\Gamma$ .		
$R$ (cm), rayon du contour choisi.	$d$ (cm), distance de deux points homologues dans le spectre.	$R$ (cm) en vraie grandeur du contour.	$V$ (cm/s), vitesse.	Circulation $\Gamma$ $2\pi RV \cos \alpha$ .
17,0	0,72	2,00	1,320	16,39
15,6	0,75	1,83	1,412	16,15
14,0	0,85	1,64	1,608	16,40
12,0	0,99	1,41	1,860	16,59
10,8	1,10	1,27	2,07	16,50
9,7	1,25	1,14	2,35	16,65
7,5	1,5	0,88	2,825	15,53
5,7	1,9	0,67	3,636	15,21
4,5	2,4	0,52	4,595	14,98

Ces résultats sont faciles à expliquer : les contours compris entre 2 et 1,14 cm de rayon donnent la même circulation parce qu'il n'y a pas de tourbillons entre ces deux contours. Les autres contours de rayon 0,88, 0,67, 0,52 cm donnent une circulation de plus en plus faible à mesure qu'on s'approche de l'axe parce qu'ils laissent à l'extérieur une partie du flux du tourbillon. Il y a donc lieu d'adopter comme circulation mesurant le double du flux du vecteur du tourbillon à travers le contour de 1,14 cm de rayon la moyenne des valeurs trouvées pour les contours de 2 à 1,14 cm de rayon :  $\Gamma = 16,45$ .

Pour terminer, nous donnons une photographie de la coupe verticale du tourbillon avec ses enrobements obtenue avec la fluorescéine (nous en parlerons dans une autre Communication) et, sans nous contredire, une remarque qui n'a pu trouver sa place dans notre exposé, sur l'altération des phénomènes qu'on peut provoquer par une alimentation trop forte et sans précautions :

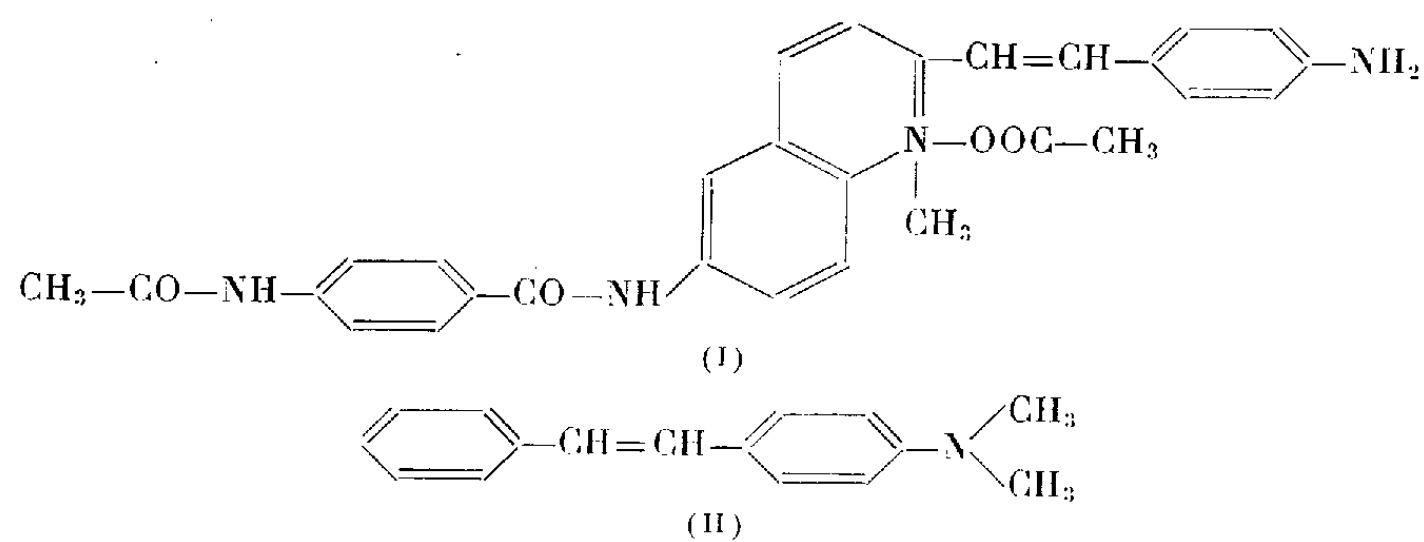
On obtient ainsi, en injectant le chlorure d'argent dilué dans le tourbillon déjà formé, un *tourbillon complexe* (fig. 8 et 9) entourant le tourbillon ordinaire; nous en dirons quelques mots :

Son pas augmente avec le débit d'alimentation, il est plus grand dans la figure 8 que dans la figure 9. On voit à l'intérieur de la veine du tourbillon complexe, un *tourbillon interne* provenant de l'action mutuelle des filets qui ont une vitesse d'autant plus grande qu'ils correspondent à des charges plus élevées. Pour montrer que c'est l'inversion de la veine du tourbillon complexe qui provoque le tourbillon interne, on alimente celle-ci au moyen d'une fente rectangulaire, longue dans le sens de la hauteur; on voit la veine rectangulaire à la sortie de la fente rectangulaire donner d'abord un double T, comme dans l'expérience de Lesbros et ensuite le tourbillon interne.

(\*) Séance du 19 août 1957.

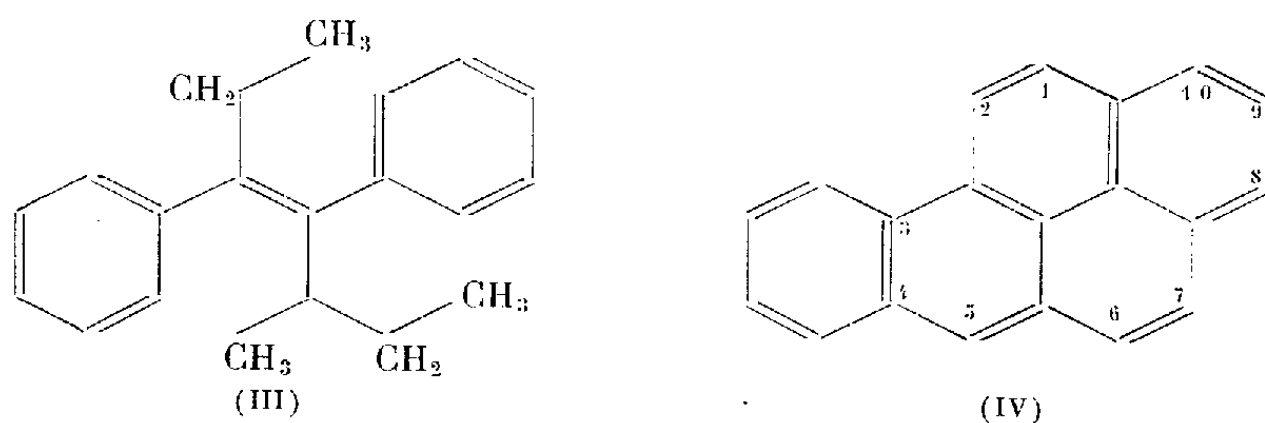
CANCÉROLOGIE. — *Sur l'activité cancérigène de dérivés 5-substitués du 3.4-benzopyrène.* Note de MM. ANTOINE LACASSAGNE, NGUYEN P. BUU-HOÏ et FRANÇOIS ZAJDELA.

Il est connu depuis longtemps que certains composés aminés, portant un groupement styryle  $C_6H_5-CH=CH-$  dans leur molécule, possèdent une activité cancérigène. C'est le cas du « styryl 430 », dérivé (I) de la 2-styryl-6-benzoylaminoquinoléine <sup>(1)</sup>, comme du 4-diméthylaminostilbène (II) et de plusieurs de ses dérivés <sup>(2)</sup>.



On peut penser que, dans les molécules cancérigènes précédentes, le radical éthylénique  $-CH=CH-$  joue le rôle d'un groupement « carcinophore », analogue à la région mésophénanthrénique des benzacridines angulaires, sur laquelle se concentre une forte densité en électrons  $\pi$  indiquée par des valeurs élevées de l'indice de liaison <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>.

D'autre part, l'hypothèse d'un pouvoir cancérigène d'hydrocarbures présentant un groupement styryle avait été émise <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup> sans qu'elle ait pu jusqu'à présent être étayée par des résultats expérimentaux. E. C. Dodds, W. Lawson et P. C. Williams <sup>(7)</sup> avaient bien obtenu deux tumeurs parmi 58 souris badigeonnées avec l' $\alpha$ -éthyl- $\beta$ -sec. butylstilbène (III), hydrocarbure qui, d'après ces auteurs, représenterait un modèle « ouvert » du 3.4-benzopyrène (IV); mais ils n'avaient pu confirmer l'activité de ce corps, dans une expérience ultérieure plus importante <sup>(8)</sup>.

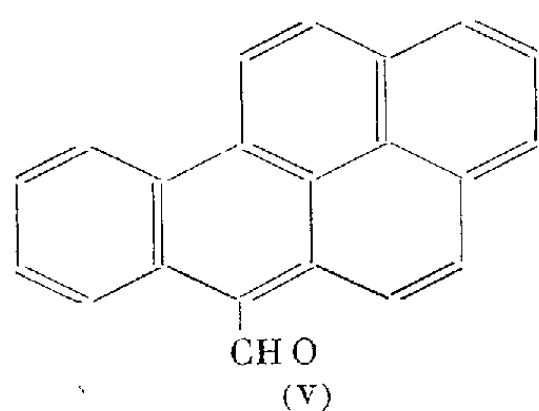


Il nous a semblé possible d'aboutir à des hydrocarbures styryliques actifs, en adjoignant au groupement styryle des squelettes fortement conjugués. Ainsi avons-nous été conduits, dans le cadre des recherches systématiques que nous poursuivons depuis plusieurs années sur les relations entre structure chimique et activité cancérigène, à étudier les dérivés styrylés du 3.4-benzopyrène.

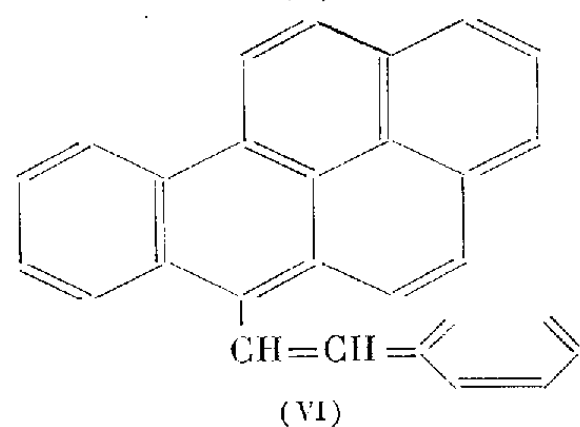
Quatre substances de cette série ont été préparées : le 5-styryl- (VI), le 5-( $\alpha$ -cyano-styryl)- (VIII), le 5-( $\alpha$ -cyano-*p*-chlorostyryl)- (IX), et le 5-( $\alpha$ -cyano-*p*-bromostyryl)-3.4-benzopyrènes (X).

Outre ces composés, nous avons étudié de la même manière le 3.4-benzopyrène-5-aldéhyde (V) qui est le point de départ pour la synthèse des substances précédentes; et aussi la thiosemicarbazone du 3.4-benzopyrène (VII).

Le pouvoir cancérigène de l'aldéhyde (V) avait déjà été recherché par M. J. Shear, J. Leiter et A. Perrault (<sup>9</sup>); ils avaient obtenu des tumeurs chez toutes les dix souris ayant reçu une dose de 2 mg par voie sous-cutanée, après une latence de trois à six mois.



3.4-benzopyrène-5-aldéhyde.  
Quatre sarcomes après latence de 123, 194, 260 et 287 jours

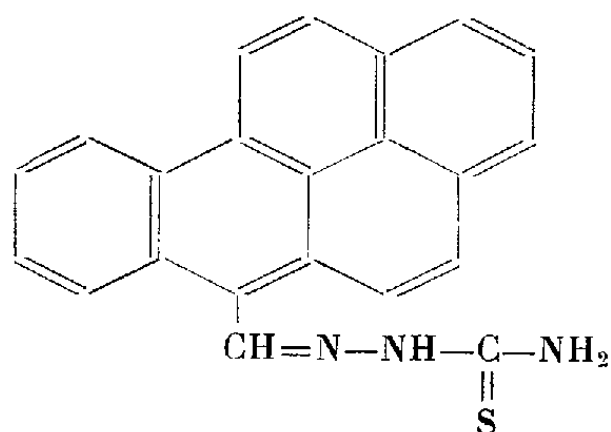


5-styryl-3.4-benzopyrène.  
Sept sarcomes après latence de 115, 120, 120, 150,  
150, 152 et 325 jours

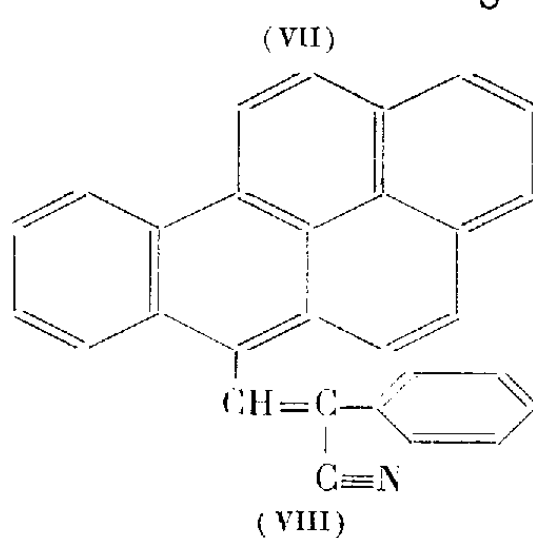
TECHNIQUES UTILISÉES. — 1° *Techniques chimiques*. — Le 3.4-benzopyrène-5-aldéhyde a été synthétisé selon la méthode de L. F. Fieser et E. B. Hershberg (<sup>10</sup>), par condensation du N-méthylformanilide sur le 3.4-benzopyrène en présence d'oxychlorure de phosphore; la thiosemicarbazone correspondante s'obtient en traitant l'aldéhyde par la thiosemicarbazide en quantité calculée, et dans l'acide acétique bouillant.

Le 5-styryl-3.4-benzopyrène s'obtient en faisant réagir le chlorure de benzylmagnésium sur le 3.4-benzopyrène-5-aldéhyde, puis en soumettant l'alcool secondaire ainsi obtenu à une déshydratation par l'acide formique. Les trois composés des formules (VIII), (IX) et (X) ont été synthétisés

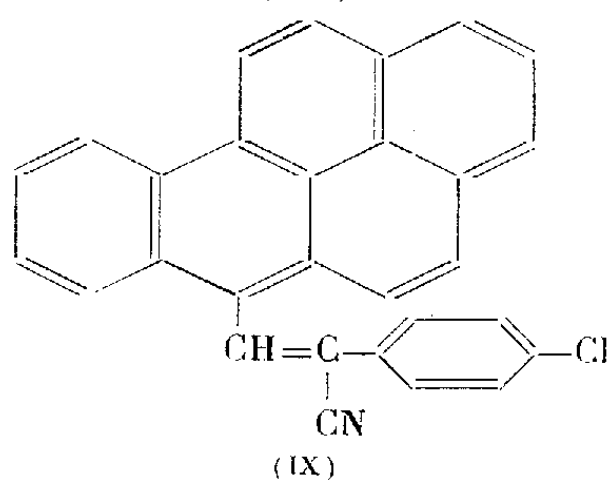
en faisant réagir le 3.4-benzopyrène-5-aldéhyde (en solution dans le dioxane) respectivement sur les cyanures de benzyle, de *p*-chlorobenzyle et de *p*-bromobenzyle (le catalyseur de condensation étant la soude caustique en solution aqueuse à 25 %).



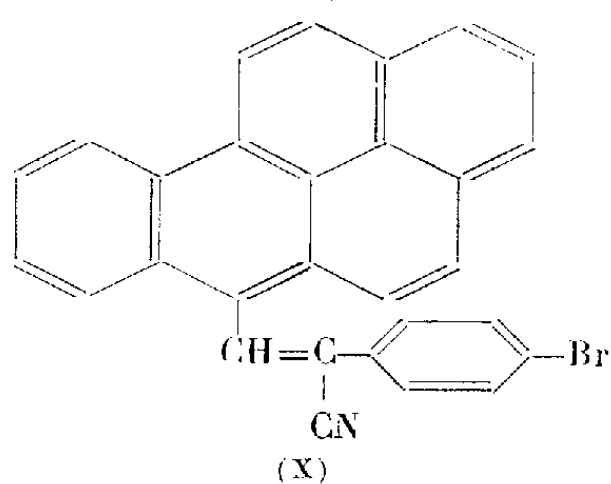
Thiosemicarbazone du 3.4-benzopyrène-5-aldéhyde.  
Trois sarcomes après latence de 293, 306 et 353 jours



5-( $\alpha$ -cyanostyryl)-3.4-benzopyrène.  
Aucune tumeur après survie de plus de 13 mois



5-( $\alpha$ -cyano-*p*-chlorostyryl)-3.4-benzopyrène.  
Aucune tumeur après survie de plus de 13 mois



5-( $\alpha$ -cyano-*p*-bromostyryl)-3.4-benzopyrène.  
Aucune tumeur après survie de plus de 13 mois

2° *Technique biologique.* — Pour connaître le pouvoir cancérogène, nous avons employé le procédé de M. J. Shear <sup>(11)</sup>, qui consiste à humecter avec un peu de glycérine les cristaux à introduire; la suspension ainsi obtenue est injectée sous la peau au moyen d'un trocart, et la plaie close par une agrafe.

Les souris, âgées de neuf mois, appartenaient à la lignée XVII de l'Institut du Radium. Dix animaux ont été employés pour tester chacune des six substances, dont chaque souris recevait 5 mg.

Les résultats constatés sont résumés dans le tableau suivant :

CONCLUSIONS. — De ces résultats il ressort que :

1° Tant au point de vue du nombre des sarcomes obtenus que de la période de latence, le 5-styryl-3.4-benzopyrène est un hydrocarbure fortement cancérigène. La comparaison avec l'activité du 3.4-benzopyrène-5-aldéhyde est d'autant plus concluante que, sur notre lignée XVII, ce dernier corps s'est montré moins actif que sur la lignée utilisée par Shear, Leiter et Perrault.

2° Aucun des cyanostyryl-3.4-benzopyrènes examinés ne s'est montré cancérigène. On aurait pu le prévoir d'après la théorie électronique, l'introduction du groupement cyano devant avoir pour conséquence l'appauvrissement de la zone styryle en électrons  $\pi$ ; l'encombrement stérique, au niveau de cette région, peut également avoir une influence défavorable.

3° Le fait paraît désormais établi qu'il est possible d'aboutir à des composés fortement cancérigènes en fixant un groupement hydrocarboné sur un radical styryle; de même qu'il avait été possible de préparer des molécules cancérigènes en fixant, sur ce même radical styryle, des groupements porteurs d'une fonction amine.

(<sup>1</sup>) C. H. BROWNING, R. GULBRANSEN et J. S. F. NIVEN, *J. Path. Bact.*, 42, 1936, p. 155.

(<sup>2</sup>) A. HADDOW, R. J. C. HARRIS, G. A. R. KON et E. M. F. ROE, *Phil. Trans. Roy. Soc., A.*, 241, 1948, p. 147.

(<sup>3</sup>) A. PULLMAN et B. PULLMAN, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Paris, 1955.

(<sup>4</sup>) A. LACASSAGNE, N. P. BUU-HOI, R. DAUDEL et F. ZAJDELA, *Advances cancer Res.*, 4, 1956, p. 315.

(<sup>5</sup>) L. A. PINCK, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 50, 1948, art. 1.

(<sup>6</sup>) P. DAUDEL, R. DAUDEL et N. P. BUU-HOI, *Unio int. cancerum Acta*, 7, 1950, p. 91.

(<sup>7</sup>) *Nature*, 148, 1941, p. 142.

(<sup>8</sup>) E. C. DODDS, W. LAWSON et P. C. WILLIAMS, *Cancer Res.*, 5, 1945, p. 485.

(<sup>9</sup>) *J. nat. Cancer Inst.*, 1, 1940, p. 303.

(<sup>10</sup>) *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2542.

(<sup>11</sup>) *Amer. J. Cancer*, 26, 1936, p. 322.

## CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

*Monsieur Des Billettes, historien du papier*, par HENRI GACHET.

ALGÈBRE. — *Suites spectrales pour les espaces des applications continues.*

Note de M. **ISRAËL BERSTEIN**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

$X$  et  $Y$  étant des espaces remplissant certaines conditions, une suite spectrale (une suite spectrale partielle), dont chaque terme est un groupe de cohomologie de  $X$  à coefficients dans l'homotopie (dans l'homologie) de  $Y$  converge vers les groupes d'homotopie (d'homologie) de l'espace des applications continues de  $X$  dans  $Y$ .

Soient  $X, Y$  deux espaces topologiques,  $A \subset X$  fermé,  $y_0 \in Y$ . Soit  $\langle X, A \rangle$  l'espace des applications continues  $f$  de  $X$  dans  $Y$ , telles que  $f(A) = y_0$ , topologisé par la convergence compacte (compact-open topology).

**THÉOREME 1 a.** — *Soit  $X$  un complexe simplicial avec la topologie faible de J. H. C. Whitehead,  $A \subset X$  un sous-complexe fermé. Soit  $Y$  connexe par arcs. Il existe alors une suite spectrale, dont le terme*

$$E_{n,p}^2 = H^p(X, A; \pi_{n+p}(Y))$$

*et telle que  $\sum_p E_{n,p}^2$  soit le groupe gradué associé au groupe  $\pi_n \langle X, A \rangle$  convenablement filtré (pour  $n > 0$ ). Pour  $n = 0$  on a seulement, dans le cas général,  $H(E_{0,p}^2) \supset E_{0,p}^{k+1}$ . Si  $\dim X < \infty$ ,  $E_{n,p}^2 = E_{n,p}^k$  pour  $k$  assez grand.*

Nous avons désigné ici par  $\pi_n(E)$  les groupes d'homotopie de  $E$ . On a

$$\pi_0(Y) = 0 \quad \text{et} \quad \pi_0 \langle X, A \rangle = \pi_0(\langle X, A \rangle)$$

n'est pas toujours un groupe, mais un ensemble à élément distingué.  $H^p(X, A; \pi_{n+p}(Y))$  désigne le groupe de cohomologie de Čech de  $X$  mod  $A$  à coefficients dans  $\pi_{n+p}(Y) = \pi_{n+p}(Y, y_0)$ . Même si  $\pi_1(Y)$  n'est pas abélien,  $H^0(X, \pi_1(Y)) = \pi_1(Y)$  pour  $X$  connexe et  $H^1(X, \pi_1(Y))$  est l'ensemble  $\text{Hom}(\pi_1(X), \pi_1(Y))$ .

**THÉOREME 1 b.** — *Soit  $X$  un espace paracompact,  $A \subset X$  fermé. Soit  $Y$  un ANR. Alors la conclusion du théorème 1 a reste valable.*

Rappelons qu'un ANR est un espace métrique qui est un retracte de voisinage de tout espace métrique dans lequel il est plongé.

**THÉOREME 2 a.** — *Soit  $X$  complexe simplicial fini,  $A$  un sous-complexe fermé,  $\dim(X - A) \leq k$ . Soit  $Y$  connexe par arcs et tel que  $\pi_i(Y) = 0$  pour  $i < m$ ,  $m > k$ . Il existe une suite spectrale partielle, définie pour  $n < 2(m - k)$  seulement, telle que  $E_{n,p}^2 = H^p(X, A; H_{n+p}(Y, G))$ , qui converge vers le groupe gradué associé à  $H_n(\langle X, A \rangle; G)$  convenablement filtré.*

$H_n(E; G)$  désigne l'homologie singulière de  $E$  à coefficients dans le groupe  $G$ .

**THÉOREME 2 b.** — *Soit  $X$  un espace compact,  $A \subset X$  fermé, tel que  $\dim(\overline{X - A}) \leq k$ . Soit  $Y$  un ANR tel que  $\pi_i(Y) = 0$  pour  $i < m$ ,  $m > k$ . Alors vaut la même conclusion que dans le théorème 2 a.*

Les théorèmes de cette Note sont des généralisations des résultats de S. Mardesič<sup>(1)</sup> et J. C. Moore<sup>(2)</sup>. Elles donnent des réponses partielles aux questions posées dans<sup>(2)</sup>. La méthode de démonstration est en essence la même que J. C. Moore avait utilisée pour démontrer le théorème 3 de<sup>(2)</sup>. Elle repose sur l'observation que si  $X^p, X^q, X^r$ ,  $p > q > r$  sont des squelettes du complexe  $X$ ,  $\langle X^p, X^r \rangle$  est un espace fibré dans le sens de J.-P. Serre<sup>(3)</sup> dont la base est  $\langle X^q, X^r \rangle$  et dont la fibre est  $\langle X^p, X^q \rangle$ , la projection étant définie par la restriction des applications. On obtient les suites spectrales par le processus général de S. Eilenberg<sup>(4)</sup>, en écrivant les suites exactes d'homotopie pour ces fibrés et en observant que  $\langle X^p, X^{p-1} \rangle$  s'identifie au produit des espaces homéomorphes à  $\langle T^p, \dot{T}^p \rangle$ ,  $T^p$  étant un simplexe et  $\dot{T}^p$  son bord. Ceci donne une décomposition naturelle

$$\pi_n \langle X^p, X^{p-1} \rangle \approx C^p(X, \pi_n \langle T^p, \dot{T}^p \rangle) \approx C^p(X, \pi_{n+p}(Y)).$$

Quant à l'opérateur bord de la suite exacte d'homotopie, il s'identifie au cobord dans  $C^p(X)$ . On applique le même procédé pour l'homologie, en se servant de plus du théorème sur la suspension en homologie<sup>(5)</sup>. Les théorèmes 1b et 2b résultent par un passage à la limite convenable.

En particulierisant les suites spectrales de 1b et de 2b [pour  $Y = S^m$  et  $H^p(X, A) = 0$  pour  $p > k$ ], on obtient les théorèmes de S. Mardesič et J. C. Moore. Par exemple, en posant dans 1b,  $A = \emptyset$ ,  $\pi_i(Y) = 0$  pour  $i < m$  et en utilisant le théorème de Hurewicz, on obtient

$$\pi_{m-k} \langle X \rangle \approx H_{m-k} \langle X \rangle \approx H^k(X, \pi_m(Y)) \approx H^k(X, H_m(Y))$$

pour tout  $X$  paracompact. Si  $X$  n'est pas compact, ce résultat ne vaut que pour l'homologie singulière de  $\langle X \rangle$  qui n'est pas toujours localement contractible [cf. <sup>(4)</sup>].

En observant que dans certains cas [par exemple si  $\pi_i(Y) = 0$   $i < m$  et  $H^p(X, A) = 0$  pour  $p \geq m+1$ ], la suite spectrale de 1a et 1b vaut aussi pour  $n=0$  et en particulierisant cette suite spectrale, on obtient par le procédé connu certaines suites exactes. Ceci donne un procédé unitaire par lequel on peut déduire certains théorèmes de classification; par exemple le théorème de Hopf-Dowker<sup>(5)</sup> ou le théorème suivant de N. Steenrod<sup>(6)</sup>:

*Soit  $X$  paracompact. Si  $H^p(X, G)$  pour  $p > m+1$  et pour tout  $G$  on obtient la suite exacte suivante ( $Y = S^m$ )*

$$H^{m-1}(X; \pi_m(S^m)) \xrightarrow{d_{1,m-1}^2} H^{m-1}(X, \pi_{m+1}(S^m)) \rightarrow \pi_0 \langle X \rangle \rightarrow H^m(X, \pi_m(S^m)) \rightarrow 0.$$

Dans ce cas  $\pi_0 \langle X \rangle$  est un groupe et  $d_{1,m-1}^2$  s'identifie avec le carré de Steenrod  $Sq^2$ . On peut observer que dans le cas général toutes les différentielles

$$d_{n,p}^2 : H^p(X, A; \pi_{n+p}(Y)) \rightarrow H^{p+2}(X, A; \pi_{n+p+1}(Y))$$

sont des opérations cohomologiques.



La proposition suivante est un corollaire du théorème 1 a.

Soit  $Y$  un espace du type  $K(B, m)$  [c'est-à-dire tel que  $\pi_i(Y) = 0$  pour  $i \neq m$ ,  $\pi_m(Y) = B$ ]. Soit  $X$  un complexe simplicial quelconque.

Alors

$$\pi_n \langle X \rangle \approx H^{m-n}(X; B)$$

pour  $n \leq m$ ,  $\pi_n \langle X \rangle = 0$ , pour  $n > m$ . En particulier, si  $X$  est un espace  $Y(A, k)$  [c'est-à-dire  $H_n(X, Z) = 0$  pour  $n \neq k$ ,  $H_k(X, Z) = A$ ,  $H_0(X, Z) = Z$ ] et si  $H^{k+1}(X, B) = 0$ , alors  $\langle X, x_0 \rangle$  est un espace du type  $K(\text{Hom}(A, B), m - k)$ ,  $k < m$ .

(<sup>1</sup>) *Glasnik Matem.-Fiz.*, s. II, 11, n° 3-4, Zagreb, 1956; *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2287; 242, 1956, p. 983, 1112 et 2214.

(<sup>2</sup>) *Fund. Math.*, 43, 1956, p. 195.

(<sup>3</sup>) *Ann. Math.*, 1951, p. 425.

(<sup>4</sup>) *Séminaire H. Cartan*, Éc. Norm. sup., 1950-1951, exp. 9.

(<sup>5</sup>) C. H. DOWKER, *Amer. J. Math.*, 41, 1947, p. 200.

(<sup>6</sup>) *Ann. Math.*, 48, n° 2, 1947, p. 290.

#### THÉORIE DES FONCTIONS. — *Espaces analytiquement complets.*

Note (\*) de MM. HANS GRAUERT et REINHOLD REMMERT, présentée par M. Louis de Broglie.

La notion d'espace analytiquement complet généralise les notions bien connues d'espace holomorphiquement complet et d'espace algébrique. Les théorèmes fondamentaux de la théorie des fonctions de plusieurs variables complexes sont des cas spéciaux de théorèmes valables pour les espaces analytiquement complets. En particulier on a une généralisation du théorème de Riemann-Roch-Hirzebruch.

1. Introduisons d'abord la notion d'espace analytiquement complet.

DÉFINITION 1. — *Un espace analytique  $X$  est dit analytiquement complet si les conditions suivantes sont remplies :*

a.  *$X$  est holomorphiquement convexe ;*

b. *Pour tout point  $x_0 \in X$  il y a un entier  $k$  et une application holomorphe  $\lambda$  de  $X$  dans  $P_k$  (<sup>1</sup>), telle que  $x_0$  soit un point isolé de l'ensemble analytique défini par l'équation  $\lambda(x) = \lambda(x_0)$ .*

Il est évident que tout espace holomorphiquement complet (resp. tout sous-espace algébrique de  $P_n$ ) est analytiquement complet. Tout revêtement fini analytique (possédant éventuellement des ramifications intérieures) d'un espace analytiquement complet est un espace analytiquement complet.

En utilisant les théorèmes 1 et 2 de notre Note [1] (<sup>2</sup>), on démontre :

THÉORÈME 1. — *Si  $Q$  est un polyèdre analytique (<sup>3</sup>) dans un espace analytiquement complet, alors il y a un isomorphisme analytique de  $Q$  sur un sous-espace analytique d'un  $Z_n \times P_m$  (<sup>4</sup>).*

En particulier : *Tout espace compact, analytiquement complet, est un espace algébrique dans un  $P_m$ .*

Ce théorème généralise deux théorèmes dus à O. Zariski et J. P. Serre.

2. Soit  $X$  un espace analytiquement complet, et soit  $\tau: X \rightarrow Y$  une application holomorphe et propre de  $X$  dans un espace holomorphiquement complet  $Y$ . En utilisant le théorème 1, et le fait que tout faisceau analytique cohérent sur un sous-ensemble analytique de  $Z_n \times P_m$  peut être prolongé trivialement en un faisceau analytique cohérent sur  $Z_n \times P_m$ , on obtient à l'aide des théorèmes 1 et 2 de [1] :

**THÉORÈME 2.** — *Pour tout ouvert  $Q$  relativement compact de  $Y$  il existe un faisceau  $\mathcal{F}$  de germes de sections holomorphes d'un fibré à fibres vectorielles de dimension 1, de base  $\tau^{-1}(Q)$ , jouissant de la propriété suivante :*

*Si  $\mathcal{S}$  est un faisceau analytique cohérent quelconque sur  $X$ , il y a un entier  $k_0 = k_0(Q, \mathcal{S})$  tel que tous les faisceaux  $\mathcal{S} \otimes \mathcal{F}^k(\tau^{-1}(Q))$  (pour  $k \geq k_0$ ) soient simples sur  $\tau^{-1}(Q)$  pour l'application  $\tau: \tau^{-1}(Q) \rightarrow Q$  <sup>(5)</sup>.*

**THÉORÈME 3.** — *Si  $\mathcal{S}$  est un faisceau analytique cohérent sur  $X$ , alors toutes les images directes analytiques  $\tau_q(\mathcal{S})$  sont des faisceaux analytiques cohérents sur  $Y$  ( $q \geq 0$ ).*

Les théorèmes 2 et 3 s'appliquent notamment au cas où  $Y$  est le noyau de  $X$  <sup>(6)</sup>.

3. D'après K. Oka et H. Cartan <sup>(7)</sup> le faisceau des germes de fonctions holomorphes qui s'annulent sur un ensemble analytique dans un espace analytique  $X$ , est cohérent sur  $X$ . On déduit alors des théorèmes 2 et 3, en procédant comme dans l'Exposé XIX du Séminaire 1953-1954 de H. Cartan :

**THÉORÈME 4.** — *Soit  $Y$  un espace holomorphiquement complet; soit  $A$  un ensemble analytique dans  $Y \times P_n$  ne possédant aucune composante irréductible contenue dans  $Y \times P_n^\infty$  <sup>(8)</sup>. Alors, pour tout ouvert relativement compact  $Q$  de  $Y$ , il y a des pseudo-polynômes*

$$w_k(y, z_1, \dots, z_n) \equiv \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_n < \infty} b_{\alpha_1, \dots, \alpha_n}^{(k)}(y) z_1^{\alpha_1} \dots z_n^{\alpha_n} \quad (k = 1, \dots, k),$$

*avec des coefficients  $b_{\alpha_1, \dots, \alpha_n}^{(k)}(y)$  holomorphes dans  $Q$ , tels que  $A \cap (Q \times P_n)$  soit l'ensemble des  $x \in Q \times P_n$  satisfaisant à  $w_1(x) = \dots = w_k(x) = 0$ .*

Ce théorème généralise un théorème bien connu de W. L. Chow <sup>(9)</sup>. W. Thimm a démontré quelques cas particuliers du théorème 4 <sup>(10)</sup>.

4. Soit  $\tau: X \rightarrow Y$  une application holomorphe et propre d'un espace analytiquement complet *sur* un espace holomorphiquement complet et *connexe*  $Y$ . Pour tout faisceau analytique  $\mathcal{S}$  sur  $X$ , les groupes de cohomologie  $H^q(X, \mathcal{S})$ ,  $q \geq 0$ , peuvent être considérés, grâce à l'application  $\tau$ , comme des modules unitaires sur l'anneau  $I(Y)$  des fonctions holomorphes dans  $Y$ . Désignons par  $\dim_{I(Y)} H^q(X, \mathcal{S})$  le rang de ce module; on démontre d'abord :

PROPOSITION 1. — Si  $\mathfrak{S}$  est un faisceau analytique cohérent sur  $X$ , les nombres  $\dim_{1(Y)} H^q(X, \mathfrak{S})$  pour  $q \geq 0$ , sont tous finis et sont nuls pour presque tout  $q$ .

DÉFINITION 2. — Soit  $\mathfrak{S}$  un faisceau analytique cohérent sur  $X$ . Le nombre

$$\chi_\tau(X, \mathfrak{S}) = \sum_{q=0}^{\infty} (-1)^q \dim_{1(Y)} H^q(X, \mathfrak{S})$$

s'appelle la caractéristique d'Euler-Poincaré de  $\mathfrak{S}$  pour l'application  $\tau$ .

Soit  $\mathfrak{S}|_{\tau^{-1}(y_0)}$  l'image réciproque du faisceau  $\mathfrak{S}$  sur l'espace analytique  $\tau^{-1}(y_0)$ ,  $y_0 \in Y$ , par l'injection  $i : \tau^{-1}(y_0) \rightarrow X$ ; soit  $\chi_\tau(\tau^{-1}(y_0), \mathfrak{S})$  la caractéristique d'Euler-Poincaré de  $\mathfrak{S}|_{\tau^{-1}(y_0)}$  pour l'application  $\tau : \tau^{-1}(y_0) \rightarrow y_0$  [les groupes  $H^q(\tau^{-1}(y_0), \mathfrak{S})$  sont alors considérés comme des espaces vectoriels sur le corps  $\mathbb{C}$  des nombres complexes]. On peut démontrer :

THÉORÈME 5. — Il existe un ensemble analytique  $A \neq Y$  dans  $Y$ , tel que pour tout point  $y_0 \in Y - A$  on ait l'égalité

$$\chi_\tau(X, \mathfrak{S}) = \chi_\tau(\tau^{-1}(y_0), \mathfrak{S}).$$

En particulier, soit  $\mathfrak{S}$  le faisceau des germes de sections holomorphes d'un espace fibré  $W$  à fibres vectorielles de dimension  $r$ . S'il existe un ensemble analytique  $B \neq Y$  dans  $Y$ , tel que les ensembles  $\tau^{-1}(y_0)$ ,  $y_0 \in Y - B$ , soient des variétés algébriques, la caractéristique d'Euler-Poincaré  $\chi_\tau(X, \mathfrak{S}) = \chi_\tau(X, W)$  peut être exprimée par les polynômes de Todd en utilisant la formule de Riemann-Roch démontrée par F. Hirzebruch <sup>(1)</sup>.

Si  $\tau^{-1}(y_0)$ ,  $y_0 \in Y - B$ , est toujours une surface de Riemann compacte et connexe, plongée sans singularités dans  $X$ , on peut démontrer que le premier nombre de Betti  $2p$  est le même pour presque toutes les surfaces  $\tau^{-1}(y_0)$ ,  $y_0 \in Y - B$ . On a donc la formule de A. Weil <sup>(2)</sup>

$$\chi_\tau(X, W) = r - rp + d,$$

où  $d$  désigne le nombre de Chern de  $W|_{\tau^{-1}(y_0)}$ .

(\*) Séance du 19 août 1957.

(1) Nous désignons par  $P_k$  l'espace projectif complexe de dimension  $k$ .

(2) Nous désignons par [1] notre Note récente (*Comptes rendus*, 245, 1957, p. 819), dont nous conservons les notations et la terminologie.

(3) Un ensemble  $Q$  relativement compact dans un espace analytique  $X$  s'appelle un polyèdre analytique si  $Q$  est une réunion de composantes connexes d'un ensemble défini par des inégalités  $|f_i(x)| < 1$ , où les  $f_i$  désignent des fonctions holomorphes dans  $X$ , en nombre fini.

(4) On désigne par  $Z_n$  le polycylindre  $\{|z_1| < 1, \dots, |z_n| < 1\}$  dans l'espace  $\mathbb{C}^n$  de  $n$  variables complexes.

(5) Pour la notion de faisceau analytique simple pour une application holomorphe, voir [1].

(6) Pour la définition du noyau d'un espace holomorphiquement convexe, voir R. REMMERT, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 118.

(<sup>7</sup>) Voir H. CARTAN, *Bull. Soc. Math. Fr.*, **78**, 1950, p. 28-64; *Séminaire E. N. S.*, 1951-1952.

(<sup>8</sup>) Nous désignons par  $P_n^\infty$  l'ensemble des points à l'infini de  $P_n$ ;  $z_1, \dots, z_n$  désignent des coordonnées non homogènes dans  $P_n$ .

(<sup>9</sup>) *Amer. J.*, **71**, 1949, p. 893-914.

(<sup>10</sup>) Voir un travail de W. Thimm à paraître aux *Math. Annalen*.

(<sup>11</sup>) Voir F. HIRZEBRUCH, *Neue topologische Methoden in der algebraischen Geometrie*, Springer-Verlag, Berlin, 1956.

(<sup>12</sup>) Voir A. WEIL, *J. Math. pures et appl.*, **17**, 1938, p. 47-87.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la fonction  $\zeta$  de Riemann* (<sup>1</sup>).  
Note de M. DRAGIŠA MITROVIĆ, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Bornes du module des dérivées des fonctions  $\zeta$  et  $1/\zeta$  dans le demi-plan  $\sigma > 1$ .  
Signe des coefficients du développement de Laurent de  $\zeta(s)$  autour de  $s = 1$ .

THÉOREME 1. — Soit  $\zeta^{(k)}$  la dérivée d'ordre  $k$  de la fonction  $\zeta(s)$ . Si  $\sigma > \sigma_k > 1$ , on a pour chaque  $t$ ,

$$|\zeta^{(k)}(s)| < \frac{k!}{(\sigma-1)^{k+1}} \quad (k = 1, 2, \dots).$$

En particulier, si  $\sigma > 1$ , on a pour chaque  $t$ ,

$$|\zeta'(s)| < \frac{1}{(\sigma-1)^2}.$$

Certains faits suggèrent qu'on a aussi

$$|\zeta''(s)| < \frac{2}{(\sigma-1)^3} \quad (\sigma > 1).$$

THÉOREME 2. — Si  $\sigma > \sigma_k > 1$ , il est légitime de dériver terme à terme l'inégalité

$$|\zeta(s)| < \left| \frac{\sigma}{\sigma-1} \right| \quad (\sigma > 1)$$

$k$  fois sous les signes de la valeur absolue ( $k = 1, 2, \dots$ ).

THÉOREME 3. — On considère la fonction  $1/[\zeta(s)]$ . Si  $\sigma > \sigma_k > 1$ , on a pour chaque  $t$ ,

$$\left| \left( \frac{1}{\zeta(s)} \right)^{(k)} \right| < \frac{k!}{(\sigma-1)^{k+1}} \quad (k = 1, 2, \dots).$$

THÉOREME 4. — Si  $\sigma > \sigma_k > 1$ , il est légitime de dériver terme à terme l'inégalité

$$\left| \frac{1}{\zeta(s)} \right| < \left| \frac{\sigma}{\sigma-1} \right| \quad (\sigma > 1)$$

$k$  fois sous les signes de la valeur absolue ( $k = 1, 2, \dots$ ).

En utilisant certaines propriétés (la croissance et le signe) de la fonction entière réelle  $\zeta(s) - [1/(s-1)]$ , on démontre :

THÉOREME 5. — Si

$$\zeta(s) = \frac{1}{s-1} + \sum_{n=0}^{\infty} A_n (s-1)^n,$$

chacune des relations suivantes est vérifiée pour une infinité de valeurs de  $n$  :

$$A_{2n} > 0, \quad A_{2n} < 0, \quad A_{2n-1} > 0, \quad A_{2n-1} < 0 \quad (A_0 > 0).$$

En particulier,  
Si

$$\zeta(s) = \frac{1}{s-1} + \sum_{n=0}^{\infty} \Lambda_n (s-1)^n,$$

chacune des relations suivantes est vérifiée pour une infinité de valeurs de  $n$  :

$$\Lambda_n > 0, \quad \Lambda_n < 0.$$

THÉOREME 6. — Si

$$\zeta(s) = \frac{1}{s-1} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \gamma_n}{n!} (s-1)^n,$$

où les constantes  $\gamma_n$  sont définies par l'égalité

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\log n)^k}{n} = \frac{(\log x)^{k+1}}{k+1} + \gamma_k + o(1),$$

chacune des relations suivantes est vérifiée pour une infinité de valeurs de  $n$  :

$$\gamma_{2n} > 0, \quad \gamma_{2n} < 0, \quad \gamma_{2n-1} > 0, \quad \gamma_{2n-1} < 0 \quad (\gamma_0 > 0).$$

Du théorème 6, on obtient, comme le cas particulier, le théorème de W. E. Briggs <sup>(2)</sup> : *chacune des relations suivantes est vérifiée pour une infinité de valeurs de  $n$  :*

$$\gamma_n > 0, \quad \gamma_n < 0.$$

THÉOREME 7. — Les dérivées impaires de la fonction entière réelle  $\zeta(s) - [1/(s-1)]$  ne sont pas complètement monotones dans l'intervalle  $1 < s < \infty$ .

THÉOREME 8. — Soit  $f(s) = \zeta(s) - [1/(s-1)]$ . Les fonctions  $f^{(k)}(s)$  ne sont pas bornées dans le domaine ouvert  $\sigma > 1$ ,  $t > t_0 > 0$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ).

THÉOREME 9. — Si  $\sigma > \sigma_k > 1$ , on a

$$\limsup_{t \rightarrow \pm \infty} |f^{(k)}(s)| \leq \frac{k!}{(\sigma-1)^{k+1}} \quad (k = 1, 2, \dots).$$

<sup>(1)</sup> Cette Note rectifie sur certains points ma Note du 18 mars 1957.

<sup>(2)</sup> *Michigan Math. J.*, 3, 1955-1956, p. 117-121.

GÉOMÉTRIE. — *Contributions à la théorie des objets géométriques spéciaux non différentiels avec plusieurs composantes dans l'espace  $X_m$ . II. Note (\*)* de M. **OCTAVIAN EMIL GHEORGHIU**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Suite de la Note précédente (*Comptes rendus*, 245, 1957, p. 822). Cas des objets des classes II et  $s (s \geq 3)$ .

Dans la Note I <sup>(1)</sup> nous avons indiqué les types de formules pour la loi de transformation (1) où la classe des objets est zéro ou I, par rapport aux systèmes admissibles arbitraires du pseudogroupe fondamental  $\mathcal{G}$ . Par rapport à ce pseudogroupe  $\mathcal{G}$  dans  $X_m$  il y a aussi des objets géométriques spéciaux non différentiels avec plusieurs composantes de classe II, mais à condition que le nombre des indices inférieurs soit avec un en plus que le nombre des indices supérieurs. Il n'y a pas dans  $X_m$  des objets géométriques spéciaux non différentiels à plusieurs composantes de classe  $v \geq 3$  par rapport aux systèmes admissibles de  $\mathcal{G}$ . [Voir les articles de M. M. V. V. Wagner <sup>(2)</sup>, J. E. Pensov <sup>(3)</sup>.]

II. *La classe II.* — Tous les objets géométriques spéciaux non différentiels avec plusieurs composantes de classe II, dans l'espace  $X_m$  sont compris dans les formules suivantes :

$$(6) \quad f_{\gamma} \left\{ \Omega_c(x^a); x^a, \bar{x}^z(x^a), \frac{\partial \bar{x}^z}{\partial x^a}, \frac{\partial^2 \bar{x}^z}{\partial x^a \partial x^b} \right\} \\ = K_{\gamma} \left\{ \Pi_b \left[ \Omega_c(x^a); x^a \right] \frac{\partial x^b}{\partial \bar{x}^z} + C \frac{\partial \ln |\Delta|}{\partial x^a} \frac{\partial x^a}{\partial \bar{x}^z}; \bar{x}^z(x^a) \right\},$$

$$(7) \quad f_{\beta_{\gamma}}^z \left\{ \Omega_{bc}^a(x^a); x^a, \bar{x}^z(x^a), \frac{\partial \bar{x}^z}{\partial x^a}, \frac{\partial^2 \bar{x}^z}{\partial x^a \partial x^b} \right\} \\ = K_{\beta_{\gamma}}^z \left\{ H_{\mu\eta}^r \left[ \Omega_{bc}^a(x^a); x^a \right] \frac{\partial \bar{x}^r}{\partial x^r} \frac{\partial x^{\mu}}{\partial \bar{x}^z} \frac{\partial x^{\eta}}{\partial \bar{x}^z} + C \frac{\partial^2 x^r}{\partial \bar{x}^z \partial \bar{x}^z} \frac{\partial \bar{x}^r}{\partial x^r}; \bar{x}^z(x^a) \right\},$$

$$(8) \quad f_{\sigma_1 \dots \sigma_t \sigma_{t+1}}^{\rho_1 \dots \rho_t} \left\{ \Omega_{\rho_1 \dots \rho_t \rho_{t+1}}^{q_1 \dots q_t}(x^a); x^a, \bar{x}^z(x^a), \frac{\partial \bar{x}^z}{\partial x^a}, \frac{\partial^2 \bar{x}^z}{\partial x^a \partial x^b} \right\} \\ = K_{\sigma_1 \dots \sigma_t \sigma_{t+1}}^{\rho_1 \dots \rho_t} \left\{ \Pi_{s_1 \dots s_t s_{t+1}}^{r_1 \dots r_t} \left[ \Omega_{\rho_1 \dots \rho_t \rho_{t+1}}^{q_1 \dots q_t}(x^a); x^a \right] \frac{\partial \bar{x}^{r_1}}{\partial x^{r_1}} \dots \frac{\partial \bar{x}^{r_t}}{\partial x^{r_t}} \frac{\partial x^{s_1}}{\partial \bar{x}^{r_1}} \dots \frac{\partial x^{s_{t+1}}}{\partial \bar{x}^{r_{t+1}}} \right. \\ \left. + C_1 \delta_{k_1}^{\gamma_1} \dots \delta_{k_t}^{\gamma_t} \frac{\partial \ln |\Delta|}{\partial x^r} \frac{\partial x^r}{\partial \bar{x}^{k_{t+1}}} + C_2 \delta_{k_1}^{\gamma_1} \dots \delta_{k_t}^{\gamma_t} \frac{\partial \ln |\Delta|}{\partial x^r} \frac{\partial x^r}{\partial \bar{x}^{k_t}} \right. \\ \left. + C_3 \delta_{k_1}^{\gamma_1} \dots \delta_{k_t}^{\gamma_t} \frac{\partial^2 x^b}{\partial \bar{x}^{k_t} \partial \bar{x}^{k_{t+1}}} \frac{\partial \bar{x}^{r_t}}{\partial x^b}; \bar{x}^z(x^a) \right\},$$

[les indices des formules (6), (7) et (8) prennent les valeurs 1, 2, ...,  $m$  et les indices répétés dans le même terme font la somme; les  $C$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  sont des constantes arbitraires].

Dans (6), (7) et (8) les fonctions  $H$  sont des fonctions arbitraires, univoques, continues et inversibles par rapport aux premiers arguments :  $m$  dans (6),  $m^3$  dans (7) et  $m^{2l+1}$  dans (8) et les fonctions  $K$  sont les inverses des fonctions  $H$  par rapport aux arguments indiqués plus haut. Ces fonctions sont aussi univoques, continues et inversibles où leurs inverses sont les fonctions  $H$ . La loi (1) déterminée par (6) contient  $m$  fonctions arbitraires  $H$  aux  $m + m$  arguments et une constante arbitraire  $C$ , par (7)  $m^3$  fonctions arbitraires  $H$  aux  $m^3 + m$  variables indépendantes et une constante arbitraire  $C$ , par (8)  $m^{2l+1}$  fonctions arbitraires  $H$  aux  $m^{2l+1} + m$  variables indépendantes et trois constantes arbitraires  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$ . [Le cas où la loi (1) est linéaire a été étudié par nous dans un autre article <sup>(4)</sup>.]

1. Les résultats trouvés dans  $X_1$  par MM. J. E. Pensov <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>, St. Gołab <sup>(7)</sup>, <sup>(8)</sup> et J. Aczél <sup>(9)</sup> peuvent être généralisés dans l'espace  $X_m$  en considérant au lieu du pseudogroupe général  $\mathcal{G}$  des sous-groupes  $\mathcal{G}^* \subset \mathcal{G}$  où une ou plusieurs variables sont privilégiées, où les sous-groupes conformes <sup>(10)</sup> correspondant aux divers types de variables hypercomplexes que nous pouvons introduire dans  $X_m$  ou dans les variétés de l'espace  $X_m$ . La forme de la loi de transformation (1) dans ces conditions sera publiée dans une autre Note.

Nous attirons l'attention sur les sous-groupes qui dans certains points  $P \in X_m$  ont la propriété que toutes les dérivées partielles d'ordres II, III, ...,  $s - 1$  des fonctions de transformation sont annulées dans ces points. Cette propriété n'est point vérifiée par les dérivées partielles d'ordre I et par celles d'ordre  $\geq s$ . Il y a dans ces points des objets géométriques spéciaux non différentiels de classe  $s$ .

*La classe  $s(s \geq 3)$ .* — Tous les objets géométriques spéciaux non différentiels avec plusieurs composantes de classe  $s(s \geq 3)$  dans les points  $P \in X_m$  où le sous-groupe des systèmes de coordonnées admissibles est exprimé par les fonctions  $\bar{x}^z = \bar{x}^z(x^1, \dots, x^m)$  qui ont tous les dérivées partielles d'ordres II, III, ...,  $s - 1$  nulles dans ces points, sont compris dans les formules

$$(9) \quad f_{\sigma_1 \dots \sigma_t \dots \sigma_{l+s-1}}^{\rho_1 \dots \rho_t \dots \rho_{l+s-1}} \left\{ \Omega_{p_1 \dots p_{l+s-1}}^{\rho_1 \dots \rho_t} (x^a); x^a, \bar{x}^z(x^a), \frac{\partial \bar{x}^z}{\partial x^a}, 0, \dots, 0, \frac{\partial^s \bar{x}^z}{\partial x^{a_1} \dots \partial x^{a_s}} \right\} \\ = K_{\sigma_1 \dots \sigma_t \dots \sigma_{l+s-1}}^{\rho_1 \dots \rho_t \dots \rho_{l+s-1}} \left\{ H_{z_1 \dots z_{l+s-1}}^{\rho_1 \dots \rho_t} [\Omega_{p_1 \dots p_{l+s-1}}^{\rho_1 \dots \rho_t} (x^a); x^a] \right. \\ \times \frac{\partial \bar{x}^{\rho_1}}{\partial x^{p_1}} \dots \frac{\partial \bar{x}^{\rho_t}}{\partial x^{p_t}} \frac{\partial x^{z_1}}{\partial \bar{x}^{\rho_1}} \dots \frac{\partial x^{z_{l+s-1}}}{\partial \bar{x}^{\rho_{l+s-1}}} \\ + C_1 \delta_{\pi_1}^{\rho_1} \dots \delta_{\pi_t}^{\rho_t} \frac{\partial^{s-1} \ln |\Delta|}{\partial \bar{x}^{\pi_{l+1}} \dots \partial \bar{x}^{\pi_{l+s-1}}} + \dots \\ + C_s \delta_{\pi_1}^{\rho_1} \dots \delta_{\pi_{l+s-1}}^{\rho_{l+s-1}} \frac{\partial^{s-1} \ln |\Delta|}{\partial \bar{x}^{\pi_l} \dots \partial \bar{x}^{\pi_{l+s-2}}} \\ \left. + C_{s+1} \delta_{\pi_1}^{\rho_1} + \dots \delta_{\pi_{l+1}}^{\rho_{l+1}} \frac{\partial^s x^a}{\partial \bar{x}^{\pi_l} \dots \partial \bar{x}^{\pi_{l+s-1}}} \frac{\partial \bar{x}^{\rho_t}}{\partial x^a}; \bar{x}^z(x^a) \right\},$$

où les fonctions  $H$ , dont le nombre est de  $m^{2l+s-1}$  sont fonctions arbitraires, univoques, continues et inversibles par rapport aux premiers  $m^{2l+s-1}$  arguments.

Par rapport aux variables indépendantes indiquées plus haut, les fonctions  $K$  sont les inverses des fonctions  $H$  et réciproquement. Dans (9) les  $C_i$  sont  $s+1$  constantes arbitraires.

(\*) Séance du 19 août 1957.

(<sup>1</sup>) OCT. EM. GHEORGHIU, *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 822.

(<sup>2</sup>) *Dokl. Akad. Nauk.*, **69**, 1949, p. 293-296.

(<sup>3</sup>) *Dokl. Akad. Nauk.*, **80**, 1951, p. 537-540.

(<sup>4</sup>) OCT. EM. GHEORGHIU, *Studii Cerc. Stiint.*, Acad. R. P. R. Baza Timişoara, **2**, 1955, p. 37-40.

(<sup>5</sup>) *Dokl. Akad. Nauk.*, **54**, 1946, p. 563-566.

(<sup>6</sup>) *Math. Sbornik*, **26**, (68), 1950, p. 161-182.

(<sup>7</sup>) *Math. Z.*, **44**, 1938, p. 104-114.

(<sup>8</sup>) *Ann. Soc. Polon. Math.*, **19**, 1946, p. 7-35.

(<sup>9</sup>) *Acta Math. Ac. Sc. Hung.*, **7**, 1956, p. 339-354.

(<sup>10</sup>) OCT. EM. GHEORGHIU, *Acad. R. P. R. Bull. Sti. Sect. S. Math.*, **4**, 1952, p. 273-284.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement supersonique autour d'une aile  $\Delta$  à bords d'attaque subsoniques*. Note de M. **ROBERT LEGENDRE**, présentée par M. Maurice Roy.

Le potentiel de la vitesse de perturbation est déduit, par des quadratures, des solutions de problèmes de Dirichlet.

1. L'équation linéarisée à laquelle satisfait le potentiel  $\varphi(x_1, x_2, x_3)$

$$\beta^2 \varphi_{x_1 x_1} + \varphi_{x_2 x_2} - \varphi_{x_3 x_3} = 0$$

admet pour solution la partie réelle de :

$$\Phi = \sum_{n=1}^{\infty} \Phi_n[f_n(\lambda)],$$

où l'opérateur  $\Phi_n$ , portant sur la fonction analytique  $f_n(\lambda)$ , est

$$\Phi_n[f_n(\lambda)] = iR^{2n+1} \frac{\partial^n}{\partial x_1^n} \left[ \frac{f_n(\lambda)}{R} \right],$$

avec

$$\begin{aligned} R^2 &= x_1^2 - \beta^2 r^2, & r^2 &= x_2^2 + x_3^2; \\ \lambda &= 0 + iz = \frac{1}{2i} \ln \left[ \frac{x_2 + ix_3}{x_2 - ix_3} \frac{x_1 - R}{x_1 + R} \right]. \end{aligned}$$

L'opérateur satisfait à la récurrence :

$$\Phi_n[f(\lambda)] = -R^2 \Phi_{n-2}[f''(\lambda) + (n-1)^2 f(\lambda)] + (2n-1)x_1 \Phi_{n-1}[f(\lambda)].$$

2. Pour que le potentiel de perturbation et la vitesse de perturbation soient



nuls sur le cône de Mach où  $R = 0$ , il faut et suffit que les fonctions  $f_n(\lambda)$  soient réelles en même temps que  $\lambda$ . Les éléments des séries représentant les composantes de la vitesse sont les parties réelles de

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x_1}[\Phi_n(f)] &= \Phi_{n-1}[f'' + n^2 f], \\ \frac{\partial}{\partial x_2}[\Phi_n(f)] &= \beta \Phi_{n-1}[-f'' \cos \lambda - (2n-1)f' \sin \lambda + n(n-1)f \cos \lambda], \\ \frac{\partial}{\partial x_3}[\Phi_n(f)] &= \beta \Phi_{n-1}[-f'' \sin \lambda + (2n-1)f' \cos \lambda + n(n-1)f \sin \lambda].\end{aligned}$$

3. Sur l'aile, voisine du plan  $x_1 O x_2$  et dont l'apex  $O$  est choisi pour origine,  $\lambda \sim i\xi + (1-\varepsilon)(\pi/2)$ , où  $\varepsilon = \pm 1$ ,

$$x_1 = \beta r \operatorname{ch} \xi \sim \varepsilon \beta r \cos \lambda, \quad R = \beta r \operatorname{sh} \xi \sim -i\varepsilon \beta r \sin \lambda.$$

La fonction  $\Phi_n(f_n)$  peut être déterminée par l'opérateur

$$T(f_n) = \frac{1}{\sin \lambda} \frac{d}{d\lambda} \left[ \frac{f_n}{\sin \lambda} \right], \quad T^{(n)}(f_n) = T[T^{(n-1)}(f_n)]$$

qui permet de lui donner l'expression

$$\Phi_n(f_n) = (-1)^n i \frac{\sin^{2n+1} \lambda}{\cos^n \lambda} T^{(n)}(f_n) x_1^n = \Omega_n(f_n) x_1^n.$$

De même, la composante de la vitesse normale à l'aile  $w$  est la partie réelle de la série dont les termes ont la forme

$$\frac{\partial}{\partial x_3}[\Phi_n(f_n)] = (-1)^n i \frac{\sin^{2n+1} \lambda}{\cos^{n-1} \lambda} T^{(n)}(f_n) x_1^{n-1} = \Omega_n(f_n) x_1^{n-1}.$$

4. Si la forme de l'aile est donnée, la vitesse normale  $w$  est connue et, sous réserve d'être régulière, peut être représentée par une série :

$$w = w_0(\lambda) + w_1(\lambda) x_1 + w_2(\lambda) x_1^2 + \dots$$

La partie réelle de  $\Omega_n(f_n)$  est  $w_n(\lambda)$  sur l'aile et est nulle sur le cône de Mach. Elle est donc la solution d'un problème de Dirichlet dans le domaine annulaire entre l'image de l'aile et l'image du cône de Mach. Ce domaine peut être transformé en un rectangle dans le plan de la variable correspondant à la circulation dans l'anneau.

D'ailleurs, la fonction de Green est connue et s'exprime à l'aide de fonctions  $Z$  elliptiques. La fonction  $\Omega_n(f_n)$  peut donc être calculée explicitement par une intégrale portant sur  $w_n(\lambda)$ .

Enfin,  $f_n$  s'exprime par des quadratures en fonction de  $\Omega_n(f_n)$  et la portance, la résistance, le moment sont des intégrales aisément calculables, au moins numériquement.

5. Si la pression sur l'aile est donnée, le potentiel peut en être déduit par intégration et, sous réserve d'être régulier, il est représentable par une série

$$\varphi = \varphi_1(\lambda) x_1 + \varphi_2(\lambda) x_1^2 + \varphi_3(\lambda) x_1^3 + \dots$$

La fonction  $\chi_n(f_n)$  a pour partie réelle  $\varphi_n(\lambda)$  sur l'aile et 0 sur le cône de Mach. Elle est la solution du problème de Dirichlet étudié au précédent paragraphe et  $f_n(\lambda)$  peut en être déduit par des quadratures.

6. La méthode suivie est équivalente à celle de P. Germain <sup>(1)</sup>, mais elle évite l'introduction de la notion de singularité minimum et des conditions de compatibilité. Elle fournit des solutions compliquées mais explicites.

<sup>(1)</sup> Publication O. N. E. R. A., n° 34, 1949.

#### PHYSIQUE THÉORIQUE. — *L'éther et la Relativité restreinte.*

Note (\*) de M. ASSÈNE DATZEFF, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup> on a montré comment à l'aide de l'hypothèse d'un éther doué de certaines propriétés on peut expliquer les phénomènes fondamentaux concernant l'électrodynamique des corps en mouvement. Ici on va établir les formules de transformation entre deux systèmes d'inertie fermés.

Soit le corps K' (un wagon) en mouvement uniforme par rapport au corps K (la Terre) de vitesse  $v$  dans la direction de OX (les axes sont choisis de façon que l'on ait  $OX \equiv O'X'$ ,  $OY \parallel O'Y'$ ,  $OZ \parallel O'Z'$  et  $O \equiv O'$  pour  $t = 0$ ). Il existe deux domaines  $\sigma_{K'}$  et  $\sigma_K$  <sup>(1)</sup> dans l'éther contenant K', K et formant deux systèmes fermés dont les limites exactes ne peuvent pas être déterminées maintenant.

Nous allons considérer le mouvement d'un point d'un système K' comme mouvement relatif quand on le rapporte au système K' (ou  $\sigma_{K'}$ ) et comme absolu quand on le rapporte à l'éther très éloigné du système. Le temps dans un système sera mesuré à l'aide d'un phénomène périodique. On se servira d'une horloge  $h$  de lumière comme la plus appropriée à notre but. En effet, la vitesse de la lumière étant constante dans un système fermé, on peut mesurer le temps par le chemin parcouru par un rayon lumineux, qui se réfléchit entre deux miroirs. On peut ainsi avoir une horloge théoriquement aussi petite que l'on veut. Le temps mesuré par une horloge  $h$  dans l'éther éloigné de K' sera appelé temps absolu, et à l'aide d'une horloge  $h'$  en K', temps relatif. Mais puisque l'éther dans une grande région peut, pour n'importe quelle raison, posséder un mouvement de translation, il est clair que le temps et l'espace absolus définis ici et lesquels on mesure expérimentalement n'auront pas le même sens absolu que leur attribue la Mécanique classique.

Mais comment un observateur d'un système fermé K saura-t-il qu'un événement a eu lieu dans un point déterminé P' d'un autre système K' et dans un

moment déterminé  $t'$ ? Quoique cette question a un sens, on n'en saura la réponse qu'après un certain temps à cause de la vitesse finie de la lumière. Si une onde plane électromagnétique passe du domaine  $\sigma_K$  au domaine  $\sigma_{K'}$ , elle change sa vitesse absolue et sa direction relative. On peut dire de même pour un rayon lumineux (la normale de l'onde). Si son extrémité en cas d'absence de  $\sigma_{K'}$ , avait une position A au moment  $t$  dans  $\sigma_K$ , il aurait eu une position A' au moment  $t'$  en présence de  $\sigma_{K'}$ . Pour cette raison on peut faire correspondre à chaque événement A ( $r, t$ ) en K (ou en  $\sigma_K$ ) un événement A' ( $r', t'$ ) en K' (ou en  $\sigma_{K'}$ ) et réciproquement.

Admettons qu'un signal lumineux soit émis du point O' du système K' (avec le choix donné des axes). Après un temps  $t' = t'_1$  il se trouvera sur une sphère S' de rayon  $O'A' = r' = ct'_1$ . Au rayon O'A' de K' correspond un rayon OA de K. Au chemin O'A'B' de K' (réflexion au point A') correspond le chemin OAB de K (réflexion au point A). Au chemin fermé O'A'O' dans K' de longueur  $2r' = 2O'A'$  correspondra dans K le chemin ouvert OAB, où B correspond à O'. Cette correspondance doit être univoque pour chaque position de A' sur S', par conséquent le chemin OAB doit avoir une longueur constante. Il s'ensuit que le point A se trouve sur une ellipsoïde de rotation S ayant pour foyers les points O, B. On doit, en outre, accepter que  $B \equiv O'$  pour les raisons suivantes : 1° Si  $v = 0$ , on a  $K \equiv K'$  et évidemment  $B \equiv O'$ ; 2° Si  $v \rightarrow 0$ , les transformations cherchées doivent passer en celles de Galilée, dans quel cas d'après la Mécanique classique, on a  $B \equiv O'$ .

Les transformations cherchées, établissant une correspondance de l'espèce  $A(x, y, z, t) \rightarrow A'(x', y', z', t')$ , doivent être linéaires puisqu'elles transforment la sphère S' en l'ellipsoïde S, et homogènes aussi, puisque pour  $t = t' = 0$  on doit avoir  $O \equiv O'$ , c'est-à-dire de la forme

$$(1) \quad \begin{cases} x' = \alpha_1 x + \alpha_2 y + \alpha_3 z + \alpha_4 t, & z' = \gamma_1 x + \gamma_2 y + \gamma_3 z + \gamma_4 t, \\ y' = \beta_1 x + \beta_2 y + \beta_3 z + \beta_4 t, & t' = \delta_1 x + \delta_2 y + \delta_3 z + \delta_4 t. \end{cases}$$

Puisque les propriétés de l'éther en K' sont changées essentiellement dans la direction de OX, nous acceptons que les rayons correspondants OA et O'A' se trouvent dans le même plan OAX. Donc  $y = 0$  doit avoir comme conséquence  $y' = 0$  et  $z = 0$ ,  $z' = 0$ . Alors il suit de (1),  $\beta_1 = \beta_3 = \beta_4 = \gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_4 = 0$ . D'un autre côté un rayon parallèle à OX ne change pas de direction en passant de K en K' (il correspond à lui-même), donc  $y = y'$ ,  $z = z'$ , ou  $\beta_2 = \gamma_3 = 1$ . Pour la même raison  $\alpha_2 = \alpha_3 = 0$ . Mais pour  $x' = 0$  on doit avoir  $x = vt$  (d'après la correspondance O'A'O'-OAO'), donc  $\alpha_4 = -\alpha_1 v$ . Les transformations (1) prennent ainsi la forme

$$(2) \quad x' = \alpha_1(x - vt), \quad y' = y, \quad z' = z, \quad t' = \delta_1 x + \delta_2 y + \delta_3 z + \delta_4 t.$$

L'équation de la sphère S' en K' sera

$$(3) \quad S' \equiv x'^2 + y'^2 + z'^2 = c^2 t'^2.$$

Remplaçons dans (3)  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  de (2), et  $t$  dans l'expression trouvée par  $t'$  de (2). On aura ainsi pour l'ellipsoïde S en K,

$$(4) \quad S \equiv \alpha_1^2 \left( x - v \frac{t' - \delta_1 x - \delta_2 y - \delta_3 z}{\delta_4} \right)^2 + y^2 + z^2 = c^2 t'^2.$$

Puisque les points O, O' sont les foyers de S, il s'ensuit  $\delta_2 = \delta_3 = 0$ .

Puisqu'au chemin O'A' en K' pendant un temps  $t'_1$  correspond le chemin OA pendant un temps  $t_1$ , et au chemin A'O' pendant  $t'_1$  correspond le chemin AO pendant  $t_2$ , alors au temps  $T' = 2t'_1$  correspond le temps  $T = t_1 + t_2$ , ou de (2)

$$(5) \quad t'_1 = \delta_1 x + \delta_4 t_1, \quad 2t'_1 = \delta_1 v T + \delta_4 T.$$

La condition que le rayon en K parcourt la distance  $\Lambda(x, y, z, t_1)$ -O'(vT, 0, 0, T) pendant le temps  $t_2$  avec la vitesse  $c$  donne

$$(x - vT)^2 + y^2 + z^2 = c^2 t_2^2$$

ou à l'aide de (5)

$$(6) \quad S = \left( x - v \frac{2t'_1}{\delta_4 + v\delta_1} \right)^2 + y^2 + z^2 = c^2 \left( \frac{2t'_1}{\delta_4 + v\delta_1} - \frac{t'_1 - \delta_1 x}{\delta_4} \right)^2.$$

L'équation (6) est évidemment identique à (4) avec  $\delta_2 = \delta_3 = 0$  et  $t' = t'_1$ . On trouve les conditions de leur identité en égalisant les coefficients devant  $x^2$ ,  $xt'_1$ ,  $t'^2_1$ , d'où il suit par des calculs algébriques simples

$$(7) \quad \alpha_1 = \frac{1}{\alpha}, \quad \delta_4 = \frac{1}{\alpha}, \quad \delta_1 = -\frac{v}{c^2 \alpha}, \quad \alpha = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

et de (2)

$$(8) \quad x' = \frac{1}{\alpha}(x - vt), \quad y' = y, \quad z' = z, \quad t' = \frac{1}{\alpha}\left(t - \frac{v}{c^2}x\right).$$

Les transformations (8) ont exactement la forme des transformations de Lorentz, mais d'une autre signification. Elles lient les coordonnées et les temps de deux événements différents correspondants dans les deux systèmes d'inertie fermés K' et K. On trouve leurs inverses immédiatement.

En faisant les transformations successives  $K \rightarrow K' \rightarrow K''$ , on arrive facilement à la loi d'addition des vitesses d'Einstein. Mais on n'en peut faire ici qu'une conclusion sur les vitesses de deux points correspondants. Il ne s'ensuit pas que la vitesse de la lumière ne peut pas être dépassée par la vitesse d'un point matériel. On vérifie facilement à l'aide de (8) que l'intervalle  $s^2 = c^2 t^2 - x^2 - y^2 - z^2$  est un invariant, tandis qu'en Relativité restreinte c'est un nouveau postulat, quoiqu'on n'y insiste pas.

Il suit de (8) de la même façon qu'en Relativité restreinte toutes les conséquences cinématiques connues, par exemple, la contraction des longueurs et la dilatation des temps. Mais ici elles ne parlent que des correspondances entre

longueurs et temps. Elles ne contiennent donc aucun paradoxe de nature physique, ni une certaine difficulté d'ordre gnoséologique. Les relations (8) montrent que la simultanéité est relative dans le sens que deux événements simultanés en  $K'$  auront comme correspondants deux événements en  $K$  qui ne sont pas en général simultanés et réciproquement. Il suit aussi de (8) que les équations de Maxwell-Lorentz restent invariantes et aussi les phénomènes de l'aberration, l'effet Doppler et l'entraînement des ondes. On peut tirer également de (8) les conséquences dynamiques connues, par exemple, la relation  $E = mc^2$ . Ici pourtant on a la possibilité de traiter l'éther comme responsable de ces effets, en attendant qu'une théorie dynamique future de l'éther pourrait éclaircir d'une manière physique ces phénomènes. Les détails de ces considérations paraîtront ailleurs.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 827.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les interactions faibles baryons-mésons  $\pi$ .*

Note (\*) de M. **BERNARD D'ESPAGNAT**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Ces interactions sont mises sous une forme qui a une analogie de structure avec les interactions fortes correspondantes. 2. Un choix de constantes de couplage est proposé qui rend compte des données expérimentales sur la désintégration des  $\Sigma$ .

1. Si l'on néglige la différence de masses entre  $\Lambda$  et  $\Sigma$ , on peut grouper (<sup>1</sup>)  $\Lambda$  (isoscalaire) et  $\Sigma$  (isovecteur) en un spineur du second rang

$$(1) \quad \begin{cases} \Sigma_1^1 = \Lambda - \Sigma_0, & \Sigma_1^2 = -\Sigma_1 - i\Sigma_2, \\ \Sigma_2^1 = -\Sigma_1 + i\Sigma_2, & \Sigma_2^2 = \Lambda + \Sigma_0. \end{cases}$$

Si l'on définit de même des quantités  $\pi_k^l$  relatives au  $\pi$  (isovecteur, donc  $\pi_1^1 + \pi_2^2 = 0$ ), les interactions  $\Sigma$ ,  $\Lambda$ ,  $\pi$  et  $\Sigma$ ,  $\Sigma$ ,  $\pi$  peuvent, pourvu que leurs constantes de couplage soient égales, être groupées, comme on sait, en l'unique expression invariante (<sup>2</sup>),

$$(2) \quad \Sigma_k^{l*} \pi_k^m \Sigma_m^l + \text{h. c.}$$

A partir des isospineurs  $N$  et  $\Xi$  définissons quatre quantités

$$B_1^1 = n, \quad B_1^2 = -\Xi^-, \quad B_2^1 = -p, \quad B_2^2 = \Xi^0;$$

on constate alors aisément que les interactions  $N^* \tau N \pi$  et  $\Xi^* \tau \Xi \pi$  peuvent, si leurs constantes de couplage sont égales, être groupées dans l'unique expression

$$(3) \quad B_k^{l*} \pi_k^m B_m^l + \text{h. c.}$$

(3) reste invariant dans les rotations isotopiques si, contrairement à l'usage, on considère  $B_k^l$  comme un spineur du second rang. Ceci montre que, tant que

l'on ne s'intéresse qu'aux interactions  $\pi$ , cette dernière attribution est aussi légitime que l'attribution usuelle ( $B_k^1$  et  $B_k^2$  isospineurs) <sup>(3)</sup>.

Si l'on ne suppose pas que les constantes de couplage des interactions  $\Sigma$ ,  $\Lambda$ ,  $\pi$  et  $\Sigma$ ,  $\Sigma$ ,  $\pi$  sont égales, il est encore possible d'écrire les interactions sous une forme semblable à (2) : il suffit évidemment d'introduire séparément le scalaire  $\Lambda$  et le vecteur  $\Sigma$  ( $\Sigma_k^l = \Sigma_k^l - \delta_k^l \Lambda$ ). L'interaction  $\Sigma$ ,  $\Sigma$ ,  $\pi$  s'écrit dès lors

$$(1') \quad \Sigma_k'^* \pi_k^m \Sigma_m^l + \text{h.c.}$$

Tant que l'on ne s'occupe que d'interactions fortes, il est sans utilité de définir de même un vecteur

$$(4) \quad B_k'^l = B_k^l - \frac{1}{2} \delta_k^l \text{Tr. B}$$

en effet, si dans (3) on remplace B par B' l'expression obtenue ne conserve ni le spin isotopique ni l'étrangeté.

Venons en maintenant aux interactions faibles. Celles-ci ne sont pas invariantes dans les rotations isotopiques tant que les attributions  $N$ ,  $\Xi$  isospineurs, adaptées à la description de l'ensemble des interactions fortes, sont maintenues. Il en va autrement toutefois si, conformément à ce qui précède,  $B_k^l$  est considéré comme un spineur du second rang, ou  $B_k'^l$  comme un vecteur et  $\text{Tr B}$  comme un scalaire. En fait, comme on s'en assure aisément, tout invariant « mixte » des formes

$$(5a, b) \quad \Sigma_k'^* \pi_k^l \frac{1}{2} \text{Tr B}; \quad \Sigma_k'^* \pi_k^m B_m'^l$$

où  $\Sigma'$  et/ou  $B'$  peuvent être remplacés respectivement par  $\Sigma$  et B, conserve la charge et correspond à la règle  $|\Delta I| = 1/2$  dans les attributions habituelles.

2. Reste à choisir entre ces différents invariants <sup>(5)</sup>. Revenons pour cela aux attributions habituelles dans lesquelles les interactions en question s'écrivent <sup>(4)</sup> (matrices de Dirac omises)

$$(6) \quad L_f(\Sigma, N, \pi) = g x^* N \Sigma \cdot \pi + g' x^* \tau N \cdot \Sigma \cdot \pi + \text{h.c.},$$

$x$  étant un isospineur (spurion) duquel on ne conserve que la composante neutre. On sait que quelles que soient les interactions dans l'état final, la règle  $|\Delta I| = 1/2$  jointe aux données expérimentales <sup>(5)</sup>

$$(7) \quad \rho^{-1} = \frac{\omega(\Sigma^+ \rightarrow p^0)}{\omega(\Sigma^+ \rightarrow n^+)} \approx 1, \quad \frac{\omega(\Sigma^+)}{\omega(\Sigma^-)} \approx 2$$

est incompatible <sup>(4)</sup>, <sup>(6)</sup>, <sup>(7)</sup>, avec la conservation de la parité. Si, par contre, on admet que des deux termes de (6) l'un commute et l'autre anticommute avec l'opérateur parité <sup>(8)</sup>, (6) devient compatible avec (7) même si l'on

néglige les interactions dans l'état final (qui peuvent être peu importantes si le spin de  $\Sigma$  n'est pas  $3/2$ ); on obtient

$$\rho^{-1} = \frac{2f'^2}{f^2 + f'^2}, \quad R = \frac{f^2 + 3f'^2}{f^2 + f'^2},$$

avec  $f = |gM|$ ,  $f' = |g'M'|$  ( $M$ ,  $M'$ , éléments de matrice). L'accord avec (7) est obtenu si  $f \approx f'$ .

Comme il est facile de s'en assurer, le premier et le second terme de (6) correspondent à (5 a) et (5 b) respectivement, donc

$$(8) \quad L_f(\Sigma, N\Xi, \pi) = g \Sigma_k'^{1*} \pi_k' \frac{1}{2} \text{Tr.} B + g' \Sigma_k'^{1*} \pi_k''' B_m' + \text{h.c.}$$

à condition que de ces deux termes l'un commute et l'autre anticommutent avec l'opérateur parité. Noter que l'interaction  $\Lambda$ ,  $N$ ,  $\pi$  n'étant pas séparable en deux termes de cette manière, il est possible que des effets observables de non-conservation de la parité soient présents seulement dans la désintégration des  $\Sigma$  et non dans celle des  $\Lambda$ .

En conclusion, on voit qu'il est possible de mettre les interactions faibles baryons- $\pi$  sous une forme invariante dans l'espace isotopique, avec des attributions de spin isotopique différentes pour les  $N$ ,  $\Xi$  des attributions propres imposées par l'ensemble des interactions fortes mais suggérées néanmoins par les interactions fortes avec les  $\pi$ .

(\*) Séance du 12 août 1957.

(1) B. D'ESPAGNAT, J. PRENTKI et A. SALAM, *Nuclear Physics*, 3, 1957, p. 446.

(2)  $\Sigma_k'^{1*}$  se transforme comme  $\Sigma_k^1$ .

(3) L'identité de structure entre (2) et (3) suggère l'égalité des constantes de couplage : pour tout ceci, cf. GELL-MANN, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 1296.

(4) B. D'ESPAGNAT et J. PRENTKI, *Nuovo Cimento*, 3, 1956, p. 1045.

(5) L. W. ALVAREZ, H. BRADNER, P. FALK-VAIRANT, J. D. GOW, A. H. ROSENFELD, F. I. SOLMITZ et R. D. TRIPP, *University of California Report, U. C. R. L.*, 3583, 1956.

(6) G. TAKEDA, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1547.

(7) B. T. FELD (à paraître).

(8) Cette solution n'est pas celle de Feld.

ÉLECTRONIQUE. — *Détermination de la fréquence d'un multivibrateur à transistor entre 4 et 4 000 c/s.* Note (\*) de M. MARCEL BICHARA, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur obtient l'équation qui détermine la fréquence d'un multivibrateur astable à transistor. Il compare les résultats de l'équation simplifiée avec ceux de l'expérience et il discute la précision obtenue.

La figure 1 montre le circuit utilisé, tandis que la valeur des résistances  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_c$  est calculée selon le moyen normal (1).

Dans le cas où les paramètres du transistor employé ne sont pas conformes à ceux indiqués par le fabricant, on y remédie, entre certaines limites, en variant légèrement  $R_3$ .

Puis on calcule <sup>(2)</sup> la caractéristique de la résistance négative de l'émetteur et l'on obtient la courbe usuelle esquissée par la figure 2.

Généralement le point de fonctionnement devient mobile dès que l'on branche un condensateur C entre les points E et B'.

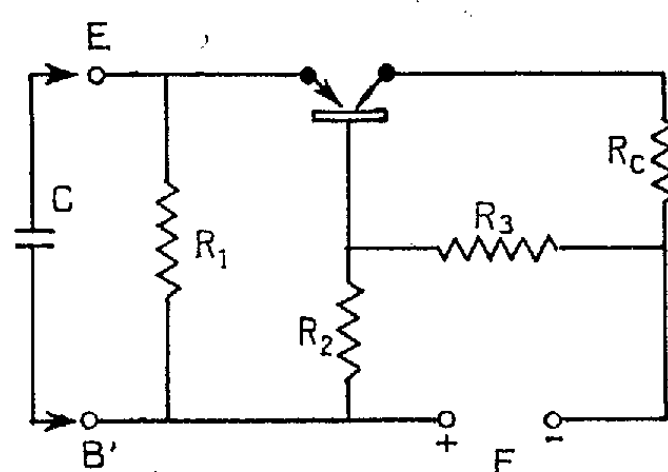


Fig. 1.

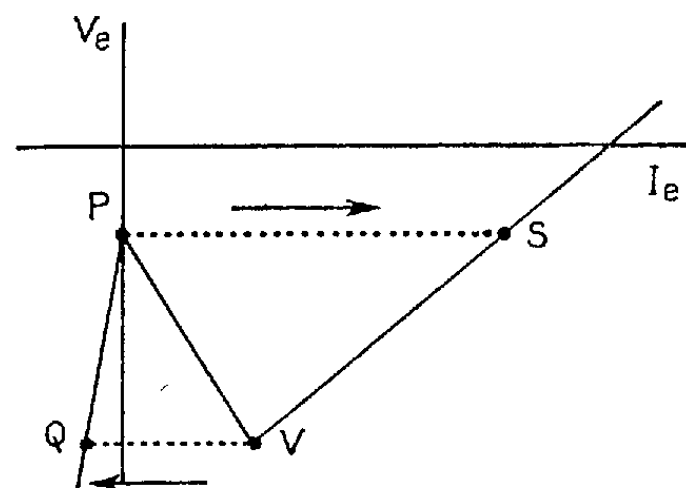


Fig. 2.

La période de ce point autour du cycle PSVQ (fig. 2) dépend de la valeur de C. Or T, le temps de la période, est proportionnelle à la valeur de C, d'où l'on a  $T = kC$ .

Le coefficient  $k$  dépend : *a.* de la résistance d'entrée, quand le point de fonctionnement se trouve entre S et V (régime III); *b.* de la valeur de  $\alpha_0 r_{11}$  et *c.* du coefficient  $\alpha$  absolu et effectif.

Un raisonnement, trop long pour être inclus ici, montre que

$$(1) \quad k = \frac{r_m + r_b}{r_e + r_b + R_c} \left[ r_e + R_c + r_b + R_b - (r_b + R_b) \frac{r_b + R_b + r_m}{r_b + R_b + r_e + R_c} + \alpha_0 (r_e + r_b) \right],$$

ce qui donne

$$(2) \quad T = C \alpha_{\text{eff}} \left[ r_e + R_c + r_b + R_b - (r_b + R_b) \frac{r_b + R_b + r_m}{r_b + R_b + r_e + R_c} + \alpha_0 (r_e + r_b) \right].$$

Or, puisque une variation du voltage E influence les paramètres du transistor, il s'ensuit que ceux-ci influenceront à leur tour la valeur de  $k$ , mais, en raison de la complexité de l'expression, on ne peut prédire *a priori* le signe de la variation finale. Ceci m'a conduit à simplifier l'équation (2) et l'approximation obtenue est la suivante :

$$(3) \quad T = C \alpha_{\text{eff}} \left( \frac{R_c R_b}{R_c + R_b} + \alpha_0 r_{11} \right).$$

Du fait que c'est une approximation, j'ai fait des mesures pour évaluer l'erreur.



Le tableau I indique les valeurs obtenues expérimentalement et celles données par l'équation (3).

TABLEAU I.

C ( $\mu$ F).	Expérimental (T en ms).			Théorique.	
	E (V).			T.	Fréquence.
	20.	25.	30.		
0,1	0,25	0,24	0,31	0,252	3950
0,5	1,24	1,20	1,50	1,260	795
1,0	2,53	2,25	2,80	2,520	395
2,2	5,60	5,65	5,66	5,540	180
2,9	7,31	7,00	8,10	7,300	137
10	25,2	25,0	28,0	25,200	39,5
100	254	250	340	252.000	3,95
$\sum \frac{x_T - x_P}{x_T}$ N	0,007	0,040	0,160		

*Conclusion.* — 1° L'erreur que l'on commet en utilisant la formule (3) est inférieure au 2 % [ $2 \times (\text{coefficient de variation}) \times 100 = 1,4 \%$ ] si le voltage E est maintenu constant. Si le voltage varie du 25 %, on doit s'attendre à une plus grande erreur et dans ce cas l'erreur est de 8 %.

2° Cette erreur peut être diminuée en augmentant les valeurs de  $R_b$  et  $R_c$ .

3° Ces résultats avec ceux de McDuffie <sup>(3)</sup> couvrent toute la bande de la basse fréquence habituelle.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(1) R. F. SHEA, *Principles of Transistor Circuits*, p. 102.

(2) A. E. ANDERSON, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 40, 1952, p. 1541.

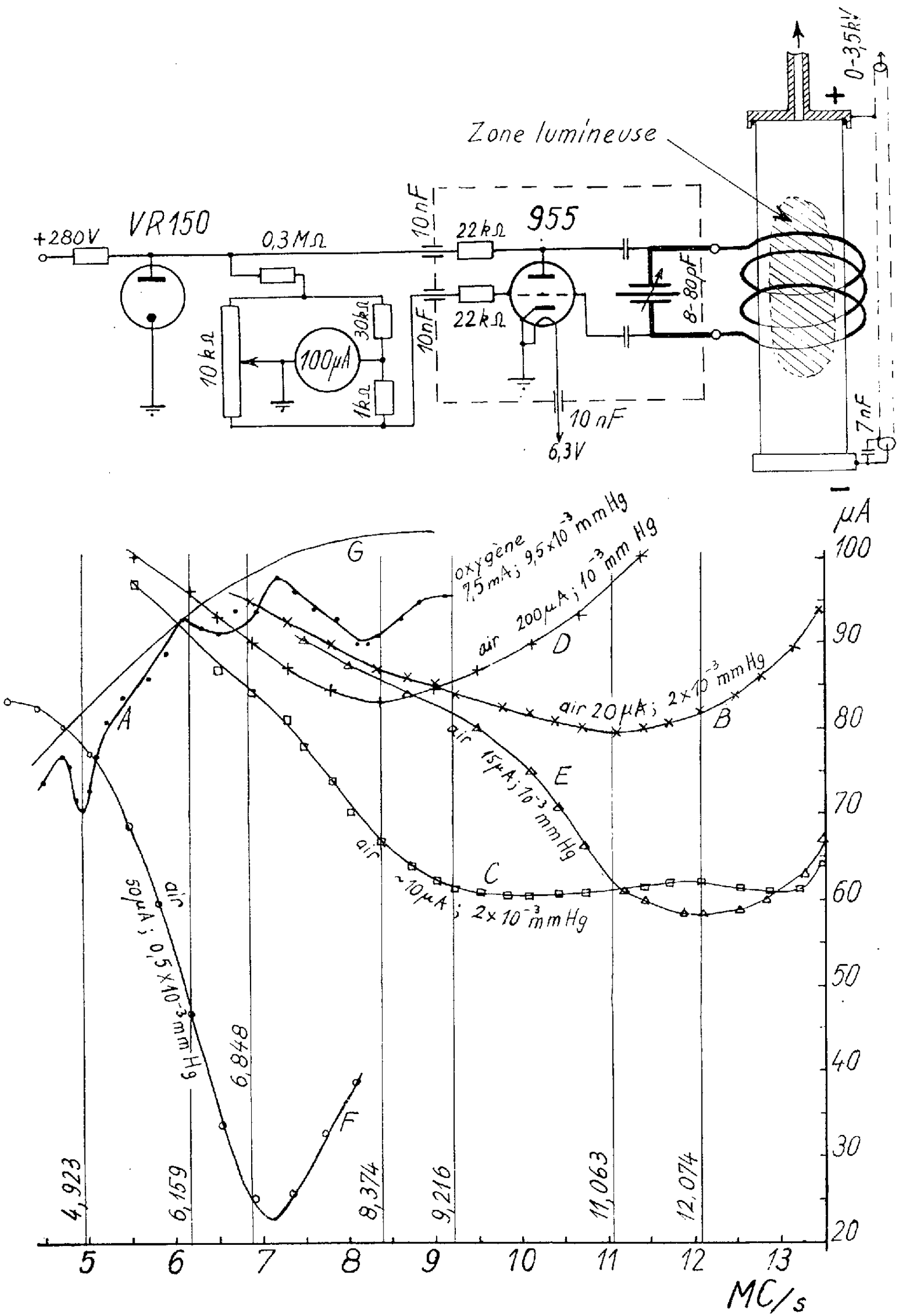
(3) *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 40, 1952, p. 1487.

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Les fréquences propres des ions négatifs moléculaires d'oxygène, comprises entre 3 et 13 MHz, observées dans des tubes à air ionisé.* Note (\*) de MM. THÉODORE V. IONESCU et OCTAVE C. GHEORGHIU, transmise par M. Eugène Darmois.

On a montré plusieurs fois que les ions négatifs moléculaires d'oxygène possèdent des fréquences propres d'absorption <sup>(1)</sup>. Jusqu'à présent on n'avait mesuré, dans des tubes à décharge en courant continu, à des pressions comprises entre 0,1 et 0,5 mm Hg, que les fréquences de la bande de 30-100 MHz.

On a présenté de même les formules permettant de calculer ces fréquences. Mais ces formules, qui ont été vérifiées expérimentalement dans le domaine mentionné, permettent aussi de calculer les fréquences d'absorption dans

la bande de 2-15 MHz. Puisque ces fréquences coïncident, bien souvent, avec les fréquences critiques observées dans l'ionosphère, nous avons



pensé que leur mise en évidence au laboratoire doit présenter un intérêt assez appréciable. La plupart des déterminations ont été faites dans l'air ionisé mais, dans certains cas, on a introduit, dans le tube à décharge, de l'oxygène. Les pressions pendant les mesures étaient comprises entre  $10^{-2}$  et  $10^{-5}$  mm Hg.

La décharge était effectuée dans un tube en verre, ayant 25 cm de diamètre et 100 cm de longueur. Le tube était fermé, aux deux bouts, par des disques d'aluminium, collés à la picéine. Ces disques formaient les électrodes mêmes entre lesquelles avait lieu la décharge. La tension appliquée au tube pouvait être variée entre 0 et 3,5 kV. Le tube à décharge était rendu bien sec au moyen de  $P_2O_5$ .

L'observation des absorptions était faite au moyen d'un oscillateur de faible puissance, couplé inductivement au gaz ionisé.

Le circuit oscillant était constitué par une capacité variable symétrique et par une bobine où était introduit le tube à décharge. Le domaine des fréquences était déterminé par la grandeur de la bobine employée. Le diamètre des bobines était de 32 cm et les spires — en tube de cuivre de 6 mm — était au nombre de 4, 6, 7 et 9. Un microampèremètre de 100  $\mu$ A fournissait des indications proportionnelles au courant de grille. Dans l'absence de la décharge, l'allure de la variation du courant de grille correspondait à la courbe G, obtenue avec six spires dans l'oscillateur.

La figure présente quelques-uns des résultats des mesures. Ce sont les valeurs proportionnelles du courant de grille, indiquées en ordonnée par le microampèremètre, en fonction de la fréquence, dans les diverses conditions de la décharge.

Les courbes obtenues dans l'air à des pressions de l'ordre de  $10^{-3}$  mm Hg correspondent à une seule fréquence d'absorption (courbes B, D, E et F), appartenant aux ions négatifs aux nombres quantiques de rotation  $K = 11$  et 10 de la molécule d'oxygène qui a attaché l'électron.

La courbe C représente l'effet des fréquences d'absorption comprises entre 8 et 14 MHz. Si, sur une même courbe, on enregistre l'effet produit par deux fréquences d'absorption voisines ayant approximativement la même intensité, la courbe n'accuse d'ordinaire qu'un seul maximum, situé entre les deux fréquences d'absorption calculées. En réalité, en variant convenablement la pression ou le courant, les deux maxima peuvent être séparés, leurs positions sur l'échelle des fréquences ne s'éloignant pas des positions calculées, ou bien ils peuvent être réduits à une seule des deux fréquences.

Les fréquences d'absorption supérieures à 5 MHz donnent naissance à des absorptions bien fortes si les pressions sont inférieures à  $10^{-3}$  mm Hg (courbe F).

Les fréquences comprises entre 5 et 8 MHz ont aussi été obtenues dans

l'oxygène, même à des pressions de l'ordre de  $10^{-2}$  mm (courbe A) et avec des courants qui pouvaient dépasser 20 mA. Les fréquences calculées 2,97 MHz; 3,39 MHz et 4,37 MHz ont été identifiées dans les conditions indiquées ci-dessus (A), mais les absorptions étaient bien faibles.

On a remarqué, à des pressions inférieures à  $10^{-3}$  mm Hg, la formation dans le tube d'une colonne lumineuse de 50-60 cm de longueur et de 20 cm de diamètre.

L'intensité lumineuse est répartie d'une manière homogène à l'intérieur de cette zone. A des pressions inférieures à  $0,5 \cdot 10^{-3}$  mm Hg, la zone lumineuse continue à être entretenue par l'oscillateur, même après la suppression de la tension appliquée au tube à décharge. Les fréquences d'absorption peuvent être mises en évidence même dans ce cas. A chaque résonance on observe une variation de l'intensité lumineuse. Dans quelques courbes, on a pu observer aussi un couplage bien fort entre l'oscillateur et le gaz ionisé.

La puissance de l'oscillateur utilisé dans ces expériences n'était que d'environ 0,1 W.

(\*) Séance du 12 août 1957.

(<sup>1</sup>) TH. V. IONESCU, *Acad. République Populaire Roumaine, Rev. Phys.*, 1, 1956, p. 19-62.

SPECTROSCOPIE. — *Champ en retour et déplacement de la fréquence de vibration d'une molécule polaire dans un milieu polaire.* Note (\*) de MM. **LOUIS GALATRY** et **FRIEDRICH G. SCHULLER**, présentée par M. Eugène Darmais.

Élargissement d'un calcul précédent au cas des solvants polaires. Application à l'oscillateur CH<sub>3</sub>.

On a, dans une précédente Note (<sup>1</sup>), présenté un calcul du déplacement relatif de la fréquence de vibration d'une molécule diatomique polaire plongée dans un solvant non polaire. Ce calcul était basé sur l'idée classique de Kirkwood, Bauer et Magat (<sup>2</sup>), mais faisait intervenir la structure discontinue du solvant. Nous en proposons ici une généralisation dans le cas où les molécules du solvant possèdent un moment dipolaire permanent  $q$ .

A. *Calcul du déplacement relatif.* — Considérons une molécule optiquement active, de fréquence de vibration  $\nu_0$ , de moment dipolaire  $p$ , entourée par  $N$  molécules de solvant, de moment dipolaire  $q$  et de polarisabilité sphérique. Les champs  $\vec{E}$  et  $\vec{F}_i$  à l'endroit de la molécule active et de la  $i^{\text{ème}}$  molécule perturbatrice, projetés sur les axes  $\vec{e}$  et  $\vec{e}_i$  portés par ces molécules, s'écrivent

$$(1 a) \quad \vec{E} \cdot \vec{e} = A(\tau)p + B(\tau, \omega)q,$$

$$(1 b) \quad \vec{F}_i \cdot \vec{e}_i = C_i(\tau, \omega_i)p + D_i(\tau, \omega)q.$$

Un raisonnement, analogue à celui de Bauer et Magat, mais effectué pour une configuration  $(\tau\omega)$  fixée, nous donne, pour cette configuration, un déplacement relatif

$$(2) \quad \left(\frac{\Delta\nu}{\nu_0}\right)_{\tau\omega} = -\frac{e'}{8\pi^2\nu_0^2 m} [\gamma(Ap + Bq) + e'A].$$

[Les notations sont les mêmes que dans <sup>(2)</sup>.] Le déplacement relatif moyen  $\Delta\nu/\nu_0$  s'obtient en prenant la moyenne de Boltzmann du second membre de (2) :  $A \rightarrow \bar{A}$ ,  $B \rightarrow \bar{B}$ .

C'est cette quantité que nous comparerons aux données expérimentales. On voit que la polarité du solvant agit sur la fréquence du soluté par l'intermédiaire de la constante d'anharmonicité  $\gamma$ , c'est-à-dire de l'élongation moyenne de l'oscillateur.

B. *Calcul des moyennes.* — Les quantités  $\bar{A}$  et  $\bar{B}$  seront développées en une série de Taylor jusqu'au deuxième ordre en  $p$  et  $q$ .

On obtient

$$(3) \quad \begin{aligned} \bar{A} &= \langle A \rangle + \frac{p^2}{kT} \cdot (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2) \\ \bar{B} &= \langle \dots \rangle + \frac{p^2}{kT} \cdot (\dots) \\ &\quad + \frac{q^2}{kT} \cdot (\dots) + \frac{pq}{kT} \cdot [\dots], \end{aligned}$$

où

$$C = \sum_{i=1}^N C_i.$$

Les crochets signifient la moyenne de Boltzmann pour  $p = q = 0$  des termes qu'ils contiennent. Les termes qui s'annuleront par la suite du calcul n'ont pas été explicités dans (3). Pour le calcul des termes de cette formule on fera les mêmes hypothèses que dans <sup>(1)</sup>. Le calcul de  $\langle A \rangle$  et de  $\langle A^2 \rangle$  devient alors

analogue à celui qui y est exposé car, d'après (1a),  $A$  représente  $\vec{E} \cdot \vec{e}$  pour  $q=0$ . On tiendra compte du fait que les dipôles permanents ne participent pas à la polarisation due à la molécule active, en posant d'après <sup>(2)</sup> :  $\epsilon = n^2$ . Pour que le calcul des termes en  $B$  et  $C$  soit accessible, on doit de plus négliger l'action polarisatrice d'une molécule *perturbatrice* sur les autres molécules.

Ceci permet d'écrire  $B = \sum_{i=1}^N \vec{e}(-T_{0i})\vec{e}_i$ . On conservera, par contre, l'action polarisatrice de la molécule *active* sur son entourage en introduisant dans le calcul de  $C$ , pour le champ  $\vec{F}_i$  dû à  $p$ , le champ de Lorentz  $\vec{L}_i = \vec{E}_i + (4\pi/3)\vec{P}_i$ ; d'où finalement

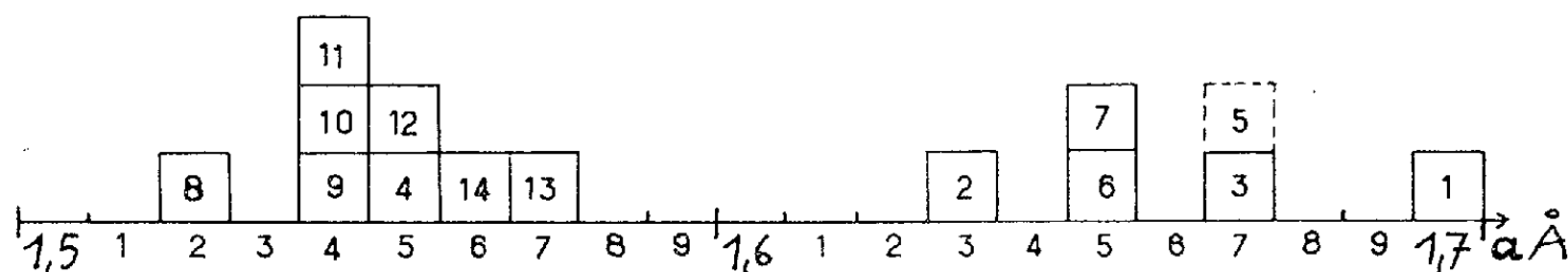
$$\begin{aligned} \langle B \rangle &= 0; \quad \langle B^2 \rangle = \frac{N}{4\pi V} \int (\vec{e}(-T_{01})\vec{e}_1)^2 d\tau_1 d\omega_1; \\ \langle BC \rangle &= \frac{N}{4\pi V} \int \vec{e}(-T_{01})\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_1 \frac{\vec{L}_1(1)}{v} d\tau_1 d\omega_1. \end{aligned}$$

On obtient ainsi, en posant

$$\lambda = \frac{2}{a^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}; \quad \delta = \frac{3}{5\pi} \frac{1}{a^3} \frac{1}{d} \left( \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right)^2 \frac{1}{kT}; \quad \eta = \frac{4\pi}{3} \frac{1}{a^3} d \frac{n^2 + 1}{2n^2 + 1} \frac{1}{kT},$$

$$(4) \quad \frac{\Delta\nu}{\nu_0} = - \frac{e'}{8\pi^2\nu_0^2 m} [(e' + \gamma p)(\lambda + \delta p^2) + \gamma \eta p q^2] \quad (3),$$

$d$  est le nombre de molécules par unité de volume.



1, tétrachlorure de carbone; 2, chloroforme; 3, 1,1,2,2-tétrachloroéthane; 4, 1,2-dichloroéthane; 5, 1,1,2,2-tétrabromoéthane; 6, monobromobenzène; 7, monochlorobenzène; 8, benzène; 9, toluène; 10, 11, 12, *o*-, *m*-, *p*-xylène; 13, pseudocumène; 14, mésitylène.

C. *Application numérique.* — La formule (4) a été appliquée au cas de ClH dissous, d'après les données de M<sup>lle</sup> Josien et coll. (<sup>4</sup>). Ces  $\Delta\nu/\nu$  expérimentaux ont été utilisés pour calculer la grandeur  $a$  (dans notre modèle c'est le rayon de la sphère rigide qui idéalise la molécule active). Les valeurs de  $a$ , portées sur la figure 1, se répartissent en deux blocs distincts. Celui de droite se localise autour d'une valeur proche du rayon de Lennard-Jones de ClH (1,65 Å). Ceci suggère que le modèle électrostatique développé ici pourrait s'appliquer à ce premier groupe de solvants, le groupe de gauche faisant intervenir des effets supplémentaires qui, comme le signale M<sup>lle</sup> Josien (<sup>4</sup>), pourraient être la formation d'associations moléculaires entre le soluté et le solvant.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) L. GALATRY et F. G. SCHULLER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1749.

(<sup>2</sup>) E. BAUER et M. MAGAT, *J. Phys. Rad.*, 9, 1938, p. 319.

(<sup>3</sup>) La forme de cette relation pour les milieux non polaires ( $q=0$ ) doit remplacer la formule (5) de (<sup>1</sup>) qui avait été donnée par erreur.

(<sup>4</sup>) M. L. JOSIEN et G. SOURISSEAU, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 178.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *L'ordre en fonction des données initiales en cinétique des systèmes hétérogènes. Cas de la décomposition thermique du bromure cuivrique.* Note (\*) de MM. **PIERRE BARRET** et **RENÉ PERRET**, transmise par M. Eugène Darmois.

On montre avec l'exemple du bromure cuivrique que dans le cas de réactions de décomposition thermique solide (1)  $\rightarrow$  solide (2) + gaz, l'ordre vrai de M. Letort joue un rôle aussi intéressant qu'en cinétique homogène pour l'interprétation du mécanisme, à condition que les différentes masses initiales du corps étudié présentent la même surface extérieure.

L'étude cinétique de la décomposition thermique de certains halogénures métalliques comme le bromure cuivrique, préconisée par l'un de nous <sup>(1)</sup> pour approfondir les processus qui interviennent dans le mécanisme des réactions solide-gaz, apporte quelques résultats nouveaux qui paraissent pouvoir s'interpréter correctement par la considération de l'ordre en fonction des vitesses initiales, notion fondamentale établie par M. Letort à propos de la décomposition thermique de l'acétaldéhyde en phase gazeuse <sup>(2)</sup>.

Le choix du bromure cuivrique n'est pas quelconque. Une étude thermodynamique préalable <sup>(3)</sup> a montré que ce corps, qu'on obtient facilement très pur, se dissocie notablement en bromure cuivreux et brome gazeux à une température inférieure à 200° C, le système chimique ainsi constitué se comportant comme un système binaire univariant. La réaction inverse présente le caractère très intéressant de permettre la régénération complète et rapide du bromure cuivrique à partir du bromure cuivreux desséché et du brome gazeux totalement anhydre.

Cette propriété est précisément mise à profit dans nos expériences pour régénérer, après une décomposition totale, la masse initiale *in situ* ou par une recombinaison partielle, une masse inférieure à la masse de départ.

Les expériences sont faites dans un vide inférieur à  $10^{-4}$  mm Hg. L'échantillon de bromure cuivrique en poudre est placé dans la nacelle d'une balance à hélice de quartz. Cette balance dotée d'un dispositif de projection et d'enregistrement optiques, le four et son système de régulation maintenant la température constante à moins de 0,05° C près ont été réalisés et décrits par l'un de nous dans des publications antérieures <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>.

Une première série d'expériences effectuées à 140° C porte sur une masse de départ de 80 mg de bromure cuivrique. La nacelle est hémisphérique (diamètre 12 mm). L'échantillon en poudre y est étalé sans tassement. Les recombinaisons sont réalisées par injection de brome gazeux anhydre dans la balance même de sorte que l'échantillon ne subit aucune manipulation.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° La réaction admet un ordre en fonction du temps; celui-ci est déterminé par la méthode logarithmique en portant sur un graphique le logarithme des pentes des tangentes à la courbe de décomposition en fonction du logarithme du taux de décomposition :  $\log V = n \log C/C_0$ . Les points représentatifs se placent remarquablement sur une droite. Pour la première décomposition :  $n = 0,70$ ;  $V_0 = 3,17$  mg/mm.

2° Si l'on procède à plusieurs décompositions du même échantillon dans les mêmes conditions, chaque fois, après recombinaison totale *in situ* comme il a été indiqué, on constate : *a.* une nette augmentation de la vitesse de la seconde décomposition par rapport à la première et une

légère baisse de la valeur de l'ordre; *b.* une augmentation de la vitesse des décompositions successives par rapport à la précédente, mais moins importante qu'entre la première et la seconde et une stabilisation de l'ordre vers la valeur  $2/3$ .

C'est ce qu'indiquent les résultats suivants :

Expériences...	1.	2.	4.	6.	9.
$V_0$ (en mg/mn).....	3,17	3,76	4	4,31	4,47
$n$ .....	0,70	0,65	0,63	0,64	0,63

3° Si l'on procède à une recombinaison partielle : *a.* la décomposition qui suit admet encore un ordre en fonction du temps, mais sa valeur est nettement plus faible; *b.* la vitesse initiale est approximativement égale à celle d'une décomposition totale voisine quel que soit le taux de recombinaison et aux erreurs d'expériences près. Le tableau suivant illustre ces résultats.

Expériences...	B <sub>4</sub> .	B <sub>3</sub> .	B <sub>2</sub> .	B <sub>1</sub> .	F <sub>3</sub> .	F <sub>4</sub> .	F <sub>5</sub> .	F <sub>7</sub> .
C <sub>0</sub> (mg de CuBr <sub>2</sub> ).....	80	80	80	80	120	120	120	120
Taux de recombinaison (%).....	100	50	30	70	100	50	70	20
$V_0$ (en mg/mn).....	4	4,13	4,06	4,08	5,30	5,09	5,12	5,06
$n$ .....	0,63	0,39	0,31	0,42	1	0,63	0,74	0,61

En conclusion, le procédé des recombinaisons successives entières ou partielles décrit dans cette Note permet de montrer :

1° que l'ordre en fonction du temps est très variable et dépend des conditions expérimentales;

2° que pour un ensemble d'expériences portant sur des masses initiales très différentes, à condition que celles-ci soient obtenues par recombinaisons partielles d'une même masse de départ dont la surface extérieure reste inchangée, il existe un ordre en fonction des données initiales. En effet, la pente de la droite  $\log V_0 = n_0 \log C_0$  est nulle. Cet ordre vrai est donc  $n_0 = 0$  et cela signifie qu'à surface extérieure constante, la vitesse initiale de la réaction est indépendante de la masse initiale, c'est-à-dire que le mécanisme primaire est conditionné par un phénomène de surface.

L'ordre en fonction du temps variable de  $1/3$  à  $1$  d'après la forme du tas, la masse engagée et les conditions expérimentales, paraît indiquer l'influence des produits finaux : Br<sub>2</sub> et Cu Br sur le cours de la réaction.

(\*) Séance du 12 août 1957.

(<sup>1</sup>) P. BARRET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° 10, 1955, p. 1146.

(<sup>2</sup>) M. LETORT, *Thèse*, Paris, 1937.

(<sup>3</sup>) P. BARRET et N. GUENEBAUT-THÉVENOT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 409.

(<sup>4</sup>) P. BARRET, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (à paraître).

(<sup>5</sup>) P. BARRET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 483.



CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition du trichlorosilane et du triphénylsilane aux cétones aliphatiques saturées.* Note de MM. **RAYMOND CALAS** et **NORBERT DUFFAUT**, transmise par M. Marcel Delépine.

Le trichlorosilane se fixe sur les cétones aliphatiques saturées par irradiation aux ultraviolets. Ces composés ont pour formule générale  $\begin{array}{c} \text{R} \diagup \text{C} \diagdown \text{H} \\ \text{R} \diagdown \text{C} \diagup \text{O-SiCl}_3 \end{array}$ , la structure étant établie par une autre voie. Dans les mêmes conditions opératoires, l'addition du triphénylsilane sur l'acétone s'effectue d'une manière analogue.

On sait que le chloroforme se fixe sur l'acétone en présence de potasse <sup>(1)</sup> en donnant  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagup \text{C} \diagdown \text{OH} \\ \text{CH}_3 \diagdown \text{C} \diagup \text{CCl}_3 \end{array}$ , mais à notre connaissance aucune addition photochimique n'a été réalisée sur l'acétone. Or la fixation photochimique du trichlorosilane est très facile, la structure du produit obtenu étant alors  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagup \text{C} \diagdown \text{H} \\ \text{CH}_3 \diagdown \text{C} \diagup \text{O-SiCl}_3 \end{array}$ , ainsi que nous allons le montrer.

L'irradiation au moyen d'une lampe à vapeur de mercure d'un mélange équimoléculaire d'acétone anhydre et de trichlorosilane conduit en 5 h à l'obtention, avec un rendement presque quantitatif, d'un dérivé silicié (I)  $E_{760} 116^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4045$ ,  $d_4^{20} 1,2015$ ;  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OCl}_3\text{Si}$ , calculé %, Cl 55,0; Si 14,5; trouvé %, Cl 54,2; Si, 14,7; calculé R. M., 39,2; trouvé R. M., 39,4.

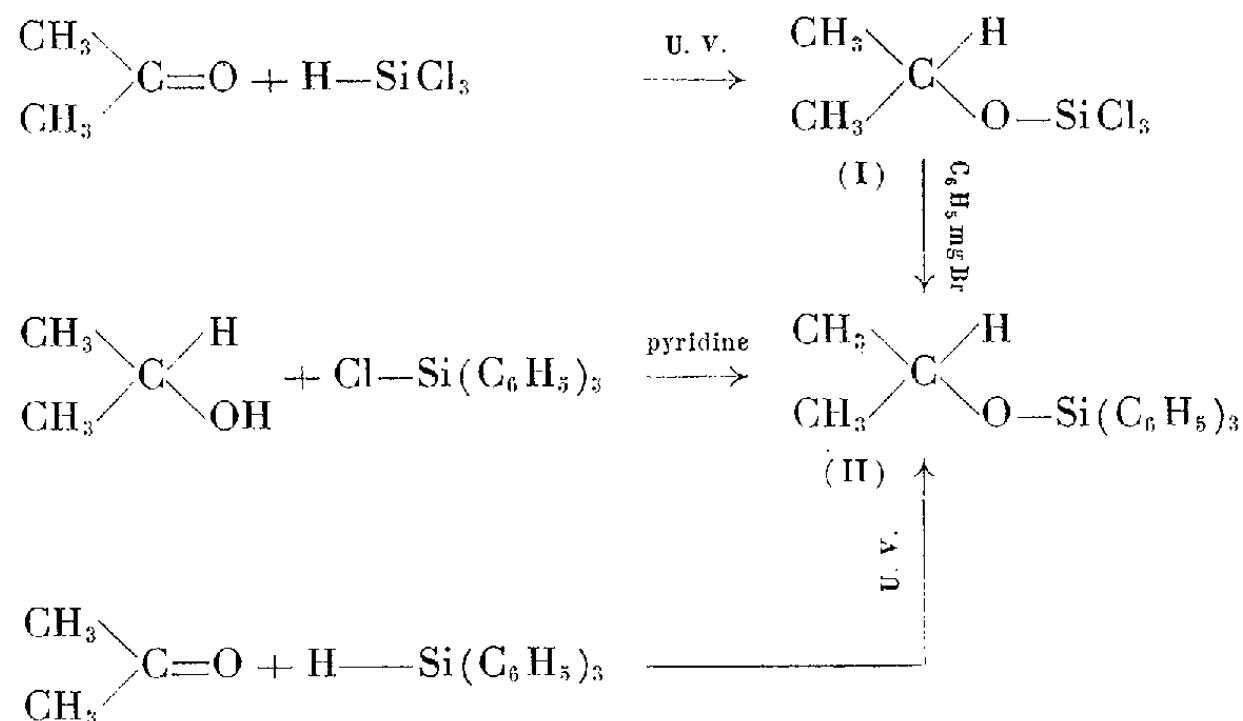
En faisant réagir sur (I) le bromure de phénylmagnésium en excès (8 mol pour 1 mol), nous obtenons avec un rendement supérieur à 85 % un dérivé cristallisé (dans l'éther de pétrole) (II) F  $88^\circ$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{OSi}$ ; Si, calculé %, 8,8; trouvé %, 8,9.

D'autre part, en faisant réagir dans l'éther anhydre l'alcool isopropylique anhydre sur un mélange équimoléculaire de triphénylchlorosilane et de pyridine anhydre, nous obtenons le même dérivé cristallisé (II) F  $88^\circ$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{OSi}$ ; Si, calculé %, 8,8; trouvé %, 8,9.

Nous avons pu réaliser par ailleurs la fixation photochimique du triphénylsilane sur l'acétone. Le produit obtenu est identique à (II). Les réactions s'effectuent donc suivant le schéma mentionné dans le tableau ci-contre :

Dans les mêmes conditions opératoires, le trichlorosilane se fixe sur la penta-  
none-3 comme sur l'acétone, en donnant :  $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \diagup \text{C} \diagdown \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \diagdown \text{C} \diagup \text{O-SiCl}_3 \end{array}$  (III),  $E_{760} 159^\circ$ ;  
 $n_D^{20} 1,4210$ ;  $d_4^{20} 1,1637$ ;  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCl}_3\text{Si}$ , calculé %, Cl 48,1; Si 12,6; trouvé %, Cl 47,5; Si 12,8; calculé R. M., 48,5; trouvé R. M., 48,3. En effet, l'hydrolyse alcaline permet de caractériser le pentanol-3 (phényluréthane F  $48^\circ$ ).

Avec un excès de bromure d'éthylmagnésium nous obtenons l'alcoxysilane correspondant  $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (IV),  $\text{E}_{760} 198^\circ$ ;  $n_D^{20} 1,4288$ ;  $n_D^{20} 0,8250$ ;  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{OSi}$ ; Si, calculé %, 13,9; trouvé %, 14,0.



L'hydrolyse des alcoxysilanes (II) et (IV) est difficile, vraisemblablement par effet stérique. Ainsi, avec une solution à 10 % d'acide chlorhydrique à ébullition pendant 8 h, nous n'hydrolysons pratiquement pas (II) et à peine 40 % de (IV).

Le produit d'hydrolyse de (IV) est l'hexaéthylidisilylmonoxane; c'est une nouvelle confirmation de la structure proposée pour (I).

La fixation photochimique du trichlorosilane n'a pu être réalisée avec l'acétophénone ni avec la benzophénone.

(<sup>1</sup>) M. GUÉDRAS, *Comptes rendus*, 133, 1901, p. 1011.

PALÉONTOLOGIE. — *La limite supérieure des gisements d'œufs de Dinosauriens dans le bassin d'Aix-en-Provence*. Note de MM. **RAYMOND DUGHI** et **FRANÇOIS SIRUGUE**, présentée par M. Roger Heim.

Nous avons signalé (<sup>1</sup>) la présence dans la série fluvio-lacustre du bassin d'Aix, en de multiples et abondantes stations, d'au moins cinq sortes d'œufs de Dinosaures, que nous avons relevées en partie dans le Bégudien, mais surtout dans le Rognacien et dans le Vitrollien, tels qu'ils figurent dans la feuille 235 de la Carte géologique de la France. C'est dire qu'en première approximation nous avons admis que le sommet des calcaires de Rognac les plus élevés fixe la limite supérieure du Rognacien ou Danien en même temps que celle du Crétacé (<sup>2</sup>), et que le Vitrollien, assimilé au

Montien par la carte, réunit toutes les couches comprises entre le calcaire de Rognac et la base du Thanétien, à savoir : les argiles inférieures avec conglomérats, grès et calcaires intercalés, le calcaire bréchiforme et marmoréen de Vitrolles et de la Galante ou marbre de Vitrolles, et les argiles supérieures, dans lesquelles le banc des Pinchinades, près des Pennes, avait fourni à Vasseur *Physa montensis* et *Palæostrophia matheroni* <sup>(3)</sup>.

Malgré sa commodité, cette double limite supérieure n'a pas reçu l'assentiment unanime des géologues, soit qu'ils aient étendu le Rognacien vers le haut, soit qu'ils aient contesté l'attribution du Montien à la base de l'Éocène. Vasseur (*loc. cit.*), en particulier, regardait le Montien comme le dernier terme du Secondaire et faisait deux parts du Vitrollien : 1° Les argiles inférieures les moins élevées, que couronne un banc calcaire contenant des *Bauxia* et des Unios, et qu'il n'y a aucune raison de ne pas rattacher au Rognacien; 2° Le reste du Vitrollien (partie supérieure des argiles inférieures, marbre de Vitrolles, argiles supérieures) dont la position stratigraphique est démontrée par la présence, dans le banc des Pinchinades, de fossiles d'eau douce montiens.

Or, les œufs de Dinosaures et les débris de leurs coquilles, auxquels on ne peut refuser un « cachet secondaire », sont largement répandus dans les argiles rognaciennes et dans les argiles vitrolliennes, si longtemps réputées stériles. Aussi, aidés de MM. Galito et Laurent, les avons-nous systématiquement recherchés dans les auréoles que ces terrains et les récurrences argileuses de l'Éocène inférieur dessinent dans le bassin d'Aix, notamment à la base du Montaiguet, dans les environs de la Galante et du Canet, et sur les versants de la Montagne du Cengle.

Il ressort de nos observations que ces fossiles n'atteignent pas le sommet des argiles vitrolliennes inférieures et qu'ils s'arrêtent à quelque distance au-dessous des poudingues de la Galante, qu'on peut suivre vers le quart inférieur du Cengle, et qui sont surmontés, sauf en certaines parties des versants de ce dernier, par le marbre de Vitrolles. En certains points, comme à la Galante et au Canet, leur limite supérieure est exactement définie par l'intercalation, dans ces argiles, d'un banc calcaire crayeux sans macrofossiles sous lequel ils cessent brusquement.

Ce résultat confirme d'une manière éclatante l'opinion émise par Vasseur il y a plus d'un demi-siècle : on doit rattacher au Rognacien ou Danien la plus grande partie des argiles vitrolliennes inférieures, où vivaient encore des Dinosaures et des Gastéropodes du Crétacé supérieur, et peut-être même, ajouterons-nous, faut-il y rattacher la totalité de ces argiles, parce que rien ne permet de penser que l'extinction des Dinosaures ait été rigoureusement synchrone du dépôt des derniers sédiments du Danien marin, et qu'au surplus les poudingues de la Galante et le marbre de Vitrolles répondent certainement à un important épisode de la série fluvio-

lacustre de Basse-Provence <sup>(1)</sup>. La limite supérieure du Rognacien et, si le Montien est inclus dans l'Éocène, celle aussi du Crétacé passeraient donc sous ce poudingue et ce marbre, c'est-à-dire sous deux formations de la base du Montien équivalentes au calcaire de Rognac par leur importance topographique.

Les vues ci-dessus, auxquelles on pourrait objecter que la disparition des Dinosaures à la fin du Crétacé n'est nullement un dogme, trouvent une corroboration remarquable dans l'étude des terrains riches en œufs fossiles de Roques-Hautes, situés au pied de la Montagne Sainte-Victoire, et qui comprennent du Sud au Nord, au-dessus du calcaire de Rognac affleurant à la faveur d'une cassure anticlinale : des argiles graveleuses rosâtres ou versicolores, des brèches dures, des marnes rosâtres dures, des argiles rutilantes avec intercalations de grès passant vers l'Ouest (Les Grands Creux) à des alternances d'argiles rutilantes et de brèches, des marnes blanchâtres enfin, surmontées par un calcaire gris à Mélanies, Paludines et Unios que la carte désigne comme sparnacien-yprésien.

Ces terrains que nous considérons comme rognaciens supérieurs et homologues des argiles vitrolliennes inférieures et du banc calcaire de la Galante (dans les deux formations on recueille des œufs ellipsoïdaux de  $15 \times 9$  cm à coquille blanchâtre mince), contiennent, en effet, non seulement des œufs de Dinosaures et des fragments de coquilles dans leurs faciès argileux et gréseux, mais aussi deux espèces probablement nouvelles du genre tachytélique *Lychnus*, des Cyclophores et des Cyclostomes dans les marnes dures rosâtres sus-jacentes aux brèches dures, et de petits cyclophores très nombreux dans les argiles rutilantes <sup>(2)</sup>.

(1) *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 707.

(2) Cette limite a été proposée par Collot dès 1891.

(3) *Comptes rendus*, 127, 1898, p. 890.

(4) Ainsi compris, le Rognacien pourra être subdivisé. De la base au sommet, on note d'abord la dominance des œufs de Dinosaures subsphériques à coquille épaisse et brune, puis celle des œufs ellipsoïdaux à coquille mince et blanchâtre. L'ancien Rognacien supérieur ou calcaire de Rognac n'est qu'un faciès dont la faune se retrouve dans les calcaires du Rognacien inférieur.

(5) Matheron regardait ces terrains comme crétacés; Collot homologuait le calcaire qui les domine, soit au marbre de Vitrolles, soit au calcaire thanétien; Vasseur (*loc. cit.*, en note) inclinait vers l'opinion de Matheron. Pour l'origine des brèches du Tholonet, voir G. DENIZOT, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 60 et G. CORROY, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1946, p. 128.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'implantation de corps allates imaginaires hâterait la chrysalidation chez les vers à soie décapités, alors qu'elle la diffère chez les vers entiers.* Note de M. JACQUES LAHARGUE, transmise par M. Maurice Caullery.

Pour préciser le rôle du C.A. (corps allate) imaginal encore partiellement obscur, malgré les travaux de Pflugfelder (1940) et de Wigglesworth (1948), nous avons entrepris depuis 1954 plusieurs types d'expériences; les résultats de deux d'entre eux seront rapportés ici.

a. IMPLANTATION DE C. A. SUR DES CHENILLES D'ÂGES VARIÉS (300 sujets environ).

Les greffons étaient prélevés sur des papillons vierges, ou ayant été accouplés (les ♀ ayant ou non pondu) immédiatement ou plusieurs jours après la mue imaginale. Les vers receveurs avaient passé, suivant les cas, la 2<sup>e</sup>, la 3<sup>e</sup> ou la 4<sup>e</sup> mue; le greffon était mis, dans le 5<sup>e</sup> segment abdominal, à la place de l'une des gonades, dont l'extirpation permettait de connaître sûrement le sexe de la chenille, donc de réaliser des associations receveur + greffon de même sexe ou de sexe différent. Les chenilles du 3<sup>e</sup> et du 4<sup>e</sup> âge recevaient une paire de C. A.; les chenilles du 5<sup>e</sup> âge, deux paires de C. A. de même catégorie.

*Résultats.* — Dans 75 % des cas, les chenilles greffées après la IV<sup>e</sup> mue ne se chrysalident pas; elles meurent au moment du filage, ou bien la vie larvaire est prolongée bien au-delà de sa durée normale (20 à 22 jours après l'opération dans certains cas). Dans 14 % des cas, les opérés deviennent nymphes, puis imagos; mortalité dans les quatre jours, dite opératoire : 11 %.

Dans 61 % des cas, les chenilles greffées après la III<sup>e</sup> mue présentent un développement anormal, soit que les chenilles ne franchissent pas la IV<sup>e</sup> mue, le quatrième stade pouvant être alors anormalement long (15 jours), soit qu'elles franchissent cette mue sans parvenir au filage en dépassant, parfois largement, le délai habituel. Dans 12 % des cas, les opérés deviennent nymphes puis imagos.

Dans 45 % des cas, les chenilles greffées après la II<sup>e</sup> mue meurent à l'état larvaire : 21 % avant, 24 % après la III<sup>e</sup> mue. Dans 10 % des cas, les opérés deviennent nymphes puis imagos.

La mortalité opératoire augmente évidemment avec les difficultés techniques dues à la petite taille des jeunes stades qui doivent recevoir des greffons relativement très gros, mais les pourcentages de suppression de la métamorphose chez les opérés ayant survécu plus de quatre jours, restent subconstants et élevés : respectivement : 87, 83, 82 %. Ainsi, d'après cette première catégorie d'expériences, les *Corpora allata* d'imagos

implantés à des chenilles, empêchent la nymphose, en moyenne dans les trois quarts des cas.

**b. IMPLANTATION DE C. A. D'IMAGO DANS DES LARVES PRIVÉES, PAR LIGATURE ENTRE TÊTE ET THORAX, DE LEUR COMPLEXE ENDOCRINIEN CÉPHALIQUE.**

L'exposé sera limité, ici, aux implantations réalisées sur 60 chenilles du dernier âge, en période d'alimentation facultative. Ces chenilles ont reçu, chacune deux paires de C. A. provenant de papillons ♂ et ♀, vierges ou non, âgés au plus de 48 h. D'autres, dites « témoins-chirurgicaux », reçurent, soit un fragment de muscle, soit des ganglions nerveux, d'autres enfin, furent simplement ligatures.

Nous rappelons que les ligatures faites en période d'alimentation facultative permettent la chrysalidation dans une proportion variable suivant l'âge de la chenille (50 % dans l'ensemble); l'autre moitié comprend, soit des cas négatifs : chenilles mourant après une survie parfois très longue, sans signe de nymphose, soit des cas de nymphose partielle ou simplement amorcée.

*Résultats.* — 1° Dans 90 % des cas, les opérés ont donné des chrysalides d'aspect subnormal, tête en moins. Les insuccès sont attribuables au choc opératoire, ou à un coup de chaleur. Ce pourcentage dépasse donc et de beaucoup, celui des chrysalidations après simple ligature. Bien plus, *dans trois séries* (nos 4, 7, 10) *seuls les porteurs de greffon se sont nymphosés*, les « témoins chirurgicaux » et les témoins seulement ligaturés étant morts à l'état de chenille, après une survie plus ou moins importante.

2° Dans tous les cas où les témoins se sont, eux aussi, nymphosés (*souvent imparfaitement*) la nymphose, chez les porteurs de greffon, a eu lieu 48 à 72 h *avant celle des témoins*. Donc, cette deuxième catégorie d'expériences montre que, dans des chenilles privées de leur complexe céphalique, la présence de corps allates favorise la nymphose.

Comparant ces résultats à ceux de nos devanciers, nous constatons que Joly (1955) a obtenu chez *Locusta migratoria* des résultats analogues à ceux de notre première catégorie d'expériences. Pflugfelder (1940) a réalisé, sur *Dixippus*, la première catégorie d'expériences et des échanges de C. A. analogues à la deuxième; mais ses résultats sont tous opposés aux nôtres, en particulier en l'absence des C. A. autochtones, les C. A. d'imagos juvénilisent les larves receveuses. Wigglesworth (1948), sur *Rhodnius*, a obtenu l'amélioration de certaines métamorphoses expérimentales par l'action du C. A. d'un *dernier stade larvaire*. Avec le C. A. imaginal, cet auteur a réalisé d'une part, notre premier type de greffe, et d'autre part, des parabioses très comparables à notre deuxième catégorie d'expériences. Les résultats sont le contraire des nôtres.

Des expériences en cours permettront peut-être d'expliquer ces divergences.

La séance est levée à 15 h 15 m.

L. B.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUILLET 1957.

(Suite.)

*Ueber Stachelhäuter*, von BERNHARD PEYER, in *Prisma*, Heft 5, 1966; 1 fasc. 30 cm.

*Rhät und Lias von Hallau (Kt. Schaffhausen)*, von BERNHARD PEYER, in *Bericht der Schweizerischen Paläontologischen Gesellschaft. Eclogæ geologicæ helvetiæ*, vol. 39, n° 2, 1946; 1 feuille 24,5 cm.

*Zoologie und Paläozoologie*, von BERNHARD PEYER. Zurich, Fritz Ag., 1946; 1 fasc. 23 cm.

*Ueber die zoologischen Schriften des Aristoteles*, von BERNHARD PEYER, in *Gesnerus*, Jahrgang 3, Heft 2, 1946. Aarau, H. R. Sauerländer and Co; 1 fasc. 22,5 cm.

*An Early description of Drosophila*, by BERNHARD PEYER. Reprinted from *The Journal of Heredity*. Washington, vol. XXXVIII, n° 7, 1947; 1 fasc. 25 cm.

*Die Genese von Schmelz Zahnbein und Knochen*, von BERNHARD PEYER, in *Archiv der Julius Klaus-Stiftung für Vererbungsforschung, Sozialanthropologie und Rassenhygiene*, Band XXIV, 1949. Zurich, Orell Füssli; 1 fasc. 24 cm.

*Oskar Kuhn, Professor der Geologie und Paläontologie an der Hochschule in Bamberg*, von BERNHARD PEYER. Stuttgart, 1949; 1 feuille 21 cm.

*Geschichte der Tierwelt*, von BERNHARD PEYER. Zurich, Büchergelde Gutenberg, 1950; 1 vol. 23,5 cm.

*Goethes wirbeltheorie des Schädels*, von BERNHARD PEYER, in *Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zurich*, Jahrgang 94, Beiheft n°s 2-3, 1949; — XVCII, 1952 : *Das Problem der Vererbung von Reizwirkungen*, von BERNHARD PEYER. Zurich; 2 fasc. 23 cm.

Aus *Gesnerus*, 1953, Heft 1-2 : *Ein Briefentwurf von Johannes von Murali aus dem Jahre 1696*; — 1954, Heft 55-61 : *Nicolaus Steno*, von BERNHARD PEYER. Aarau, Sauerländer and Co; 2 fasc. 22,5 cm.

*Sull' accoppiamento nel genus Limax*, par BERNADO PEYER. Estratto dal *Bollettino della Società Ticinese di Scienze Naturali*. Anno XLIX-1954; 1 fasc. 24,5 cm.

*Jakob Seiler zum siebzigsten Geburtstag*, von BERNHARD PEYER, in *Mitteilung der Naturforschenden Gesellschaft Schaffhausen*. Band XXVI, 1955-1956. Schaffhausen, Kühn and Co; 1 fasc. 23 cm.

(A suivre.)

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 SEPTEMBRE 1957.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès, survenu à Falmouth (Massachusetts), le 16 août, de M. **IRVING LANGMUIR**, Correspondant pour les Sections des Académiciens libres et des applications de la science à l'industrie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances.

**ÉCOMOMIE RURALE.** — *L'épizootie de fièvre aphteuse. Considérations épidémiologiques, économiques et prophylactiques.* Note de M. **GASTON RAMON**.

Dans une Note en date du 14 janvier dernier <sup>(1)</sup> faisant suite à plusieurs autres <sup>(2)</sup>, nous avons dressé, devant l'Académie, le bilan à cette date de l'épizootie aphteuse qui sévit en Europe depuis 1951.

Nous avons notamment montré, à l'aide de documents officiels, que les pays européens qui ont mis en œuvre les mesures sanitaires et en tout premier lieu *la pratique régulière, systématique, de l'abattage des animaux malades ou contaminés*, dès l'éclosion des premiers foyers et au fur et à mesure de l'apparition de nouveaux foyers, n'ont été que peu atteints par l'épizootie aphteuse. C'est ainsi, par exemple, qu'il a été enregistré de 1951 à fin 1956 :

840 foyers <sup>(3)</sup> en Grande-Bretagne;

835 foyers en Suède;

577 foyers en Suisse.

Dans ces deux derniers pays, la vaccination anti-aphteuse a été pratiquée dans un certain rayon autour des foyers primitivement éteints par l'abattage.

En Grande-Bretagne, il n'a été fait usage de la vaccination à aucun



moment non plus qu'au Canada où en 1953, il y eut 29 foyers de fièvre aphteuse immédiatement réduits à néant par la seule application du système de l'abattage. Cette mesure radicale et bien exécutée préservait à la fois le Canada et les États-Unis de la désastreuse épizootie aphteuse. Depuis plusieurs dizaines d'années, d'ailleurs, les États-Unis sont indemnes de fièvre aphteuse, grâce à l'emploi du système de l'abattage (stamping-out).

Par un contraste des plus frappants, les pays qui n'ont pas eu recours à l'abattage mais ont employé pour le principal, la méthode de vaccination, ont totalisé de 1951 à la fin de 1956, un nombre considérablement plus élevé de foyers :

213 000 pour l'Allemagne (de l'Ouest);

63 000 pour la Belgique;

82 000 pour l'Italie;

350 000 pour la France.

Depuis la fin de 1956, le nombre total de foyers enregistrés a encore augmenté; il dépasse pour la France, de 1951 à ce jour (août 1957), 400 000 foyers, ce qui représente plusieurs millions d'animaux malades ou contaminés.

Si l'on compare, du point de vue économique, les résultats obtenus lors de l'usage de chacune des deux méthodes principales de lutte contre l'épizootie aphteuse, à savoir d'une part le système de l'abattage, d'autre part la vaccination, on doit se rendre compte des avantages que présente la méthode utilisant en tout premier lieu le système de l'abattage des animaux des foyers aphteux nouvellement éclos, celui-ci étant suivi ou non de la vaccination dans différentes conditions.

Les frais occasionnés par la fièvre aphteuse en Grande-Bretagne, par exemple, de 1951 à 1956 inclus, y compris les indemnités versées aux propriétaires des animaux abattus n'ont guère été supérieurs à 5 milliards de francs.

On peut évaluer, par contre, à plus de 150 milliards les pertes entraînées en France, pendant la même période, par l'épizootie aphteuse; ces pertes correspondent à un certain pourcentage de mortalité (on estime que plus de 200 000 animaux des espèces bovine, ovine et porcine sont morts des suites de la fièvre aphteuse), à l'amaigrissement des animaux, à une diminution de la production du lait, aux avortements, etc. Il faut, en outre, mentionner les dépenses afférentes à l'achat du vaccin et à la pratique des vaccinations.

Parmi les autres conséquences de l'épizootie, c'est l'entrave mise à la circulation animale et aux transactions commerciales dans les pays où sévit en permanence la fièvre aphteuse; c'est en outre, pour ces pays, l'impossibilité d'exporter à l'étranger les animaux : bovins, ovins, porcins

et les produits qui en dérivent. Les marchés extérieurs du bétail (en Amérique Centrale, en Amérique du Sud) où nos animaux reproducteurs faisaient prime jadis, sont fermés à la France depuis plusieurs années et, sans doute, pour une longue période de temps encore, en raison de la persistance, sur son sol, de la fièvre aphteuse.

Comme nous l'avons précisé dans nos publications antérieures, grâce à l'abattage systématiquement effectué dès l'éclosion des foyers initiaux de fièvre aphteuse et opiniâtrement mis en œuvre lors de l'apparition de nouveaux foyers, on supprime le virus, on empêche sa multiplication, on évite la formation des porteurs et vecteurs de virus et la propagation de la fièvre aphteuse, on s'oppose ainsi aux retours offensifs de l'épizootie.

Tout en préconisant et en suscitant des recherches ayant pour but le perfectionnement du vaccin anti-aphteux et l'amélioration de la méthode de vaccination <sup>(4)</sup>, nous n'avons cessé de recommander l'application du système de l'abattage <sup>(5)</sup>.

Au mois de septembre de l'année passée, nous attirions derechef l'attention sur la recrudescence de la fièvre aphteuse en Europe et sur l'apparition probable d'une nouvelle vague épizootique.

Dans notre Communication à l'Académie, de janvier dernier, nous nous exprimions ainsi : « La nouvelle vague épizootique qui tend actuellement à envahir tout le territoire français va poursuivre ses ravages parmi le cheptel qui constitue l'une des plus grandes richesses de notre pays (on estimait jusqu'ici à plus de 1 000 milliards de francs par an, la production de l'industrie animale française; elle était supérieure à la production de l'industrie automobile, sidérurgique, etc.). La France sera de plus en plus envahie par le contagion aphteux, lequel risquera de provoquer dans l'avenir et à répétition de nouveaux retours offensifs de l'épizootie ».

Nos prévisions pessimistes se sont hélas ! réalisées.

Les Pouvoirs publics n'ayant tenu aucun compte des avertissements que nous avons sans cesse lancés non plus que des vœux émis par l'Académie des Sciences et par d'autres Académies intéressées par ce problème vital, la France est maintenant de beaucoup le pays le plus infecté d'Europe par le virus aphteux. Nous rappellerons qu'au mois d'août 1952, à la suite des cris d'alarme que nous avons fait entendre <sup>(6)</sup> l'Académie des Sciences, outre le vœu qu'elle avait émis à notre instigation, avait nommé une Commission <sup>(7)</sup> qui avait été mise immédiatement à la disposition des Pouvoirs publics pour étudier les mesures à prendre contre l'épizootie aphteuse qui déferlait alors, avec toute son intensité, sur la France. Il ne fut jamais fait appel à cette Commission.

En dépit des centaines et des centaines de millions dépensés sans discernement pour des achats de vaccins français ou d'origine étrangère et pour effectuer des vaccinations d'une façon désordonnée qui ne pouvaient

être qu'inopérantes pour endiguer la vague épizootique, il a été signalé en France :

5 080	foyers nouveaux	en avril	1957;
10 733	»	»	mai 1957;
12 746	»	»	juin 1957;
18 322	»	»	juillet 1957 (88 départements infectés),

alors qu'au mois de juin de l'année dernière il n'avait été enregistré que 283 foyers.

Aux 150 milliards de pertes déjà subies par la France de 1951 à 1956, en raison de l'épizootie aphteuse, vont s'ajouter des dizaines et des dizaines de milliards de dommages. De plus, les marchés étrangers continueront à être fermés aux exportations de notre bétail et de ses produits.

Par un paradoxe qu'on a peine à imaginer, la France en est réduite actuellement à importer, en grande quantité, des animaux et des viandes de boucherie (20 000 t pendant les cinq premiers mois de 1957), ce qui augmente la sortie des devises dont elle est déjà si pauvre.

Notre industrie animale est ainsi de plus en plus atteinte, du fait de la fièvre aphteuse, alors que l'Économie rurale et l'Économie générale de notre pays auraient grand besoin d'être « revigorées ».

Nous avons la ferme conviction basée uniquement sur des faits indiscutables et non sur des affirmations gratuites que si à l'instar de divers pays et comme nous l'avions conseillé, la France avait procédé à l'application du système de l'abattage en temps opportun, c'est-à-dire au moment où il n'existait sur son territoire qu'un petit nombre de foyers (par exemple à la fin de l'année 1953, il n'était signalé que 18 foyers en novembre, 29 en décembre) on n'assisterait sans doute pas à présent, en France, au retour offensif du fléau aphteux qui cause et va causer encore des ravages incalculables à notre Élevage, à l'heure où l'on parle tant de « relance économique ».

Cette conviction est affirmée en nous par les résultats d'un essai récent d'application du système de l'abattage, essai tenté dans un département français. Au mois de janvier de cette année, alors que la vague épizootique envahissait la France, une dizaine de foyers aphteux étaient signalés dans le département du Finistère. Sur l'initiative très louable du Directeur des Services vétérinaires de ce département (Docteur-vétérinaire Pérus) et grâce à l'appui du Conseil Général qui vota les fonds nécessaires à l'indemnisation des propriétaires des animaux abattus, le système de l'abattage a été institué en même temps que les Règlements de Police sanitaire étaient rigoureusement appliqués. Après sept mois de ce régime, le Finistère n'a eu en tout que 25 foyers de fièvre aphteuse provoqués par des apports de virus venant de l'extérieur. Ces foyers ont été successivement éteints par l'abattage des animaux qu'ils contenaient (au total 366 bovins,

279 pores, 6 moutons). Dans les départements limitrophes, dans lesquels l'abattage n'a pas été pratiqué, mais seulement une vaccination partielle, il y eut au total, dans le même laps de temps, dans le Morbihan : 504 foyers avec 6 237 animaux malades ou contaminés; dans les Côtes-du-Nord : 544 foyers avec 8 990 animaux malades ou contaminés. Dans le Finistère, le coût net de l'opération, y compris l'indemnisation des propriétaires et tous les frais accessoires s'est élevé jusqu'ici à 22 millions, alors que le Conseil Général avait voté une subvention de 40 millions.

N'y a-t-il pas dans cet essai réalisé dans le département du Finistère une démonstration nouvelle de l'efficacité du système de l'abattage ? Et cela n'indique-t-il pas d'une façon impérative la marche à suivre ?

Il semble précisément qu'à l'heure présente, les Pouvoirs publics de notre pays commencent à se rendre à l'évidence. En effet, un Arrêté du Ministre de l'Agriculture, en date du 30 juillet <sup>(8)</sup> institue dans le département du Haut-Rhin le système de l'abattage avec, comme complément, la pratique, dans certaines conditions, de la vaccination.

Le Gouvernement français élabore paraît-il actuellement « un plan de production de la viande ». Il serait, à notre avis, inutile d'établir un tel plan si l'on ne prenait pas les mesures capables d'anéantir le fléau aphteux, lequel risque de compromettre, de faire échouer le plan.

Nous exprimons l'espoir que dès que les circonstances le permettront, c'est-à-dire lorsque dans l'ensemble des départements, il n'existera plus qu'un petit nombre de foyers aphteux (comme à la fin de l'année 1953 où il n'y avait plus en France que deux ou trois dizaines de foyers) et sans attendre une nouvelle vague épizootique, le système de l'abattage soit appliqué à bon escient et avec persévérance dans toute la France et obtienne le même succès qu'en Grande-Bretagne, en Suède, en Suisse, aux États-Unis, au Canada, etc. ainsi que dans le département du Finistère.

Nous aurons ainsi la satisfaction de penser que nos efforts sans cesse poursuivis depuis six années, en faveur de la lutte rationnelle contre le fléau aphteux n'auront pas été vains et que notre pays en tirera profit pour la sauvegarde de son cheptel et pour l'amélioration de son Économie rurale et générale.

<sup>(1)</sup> G. RAMON, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 275.

<sup>(2)</sup> G. RAMON, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 777, 1010 et 1106; 235, 1952, p. 333; 238, 1954, p. 975; 240, 1955, p. 1173; 241, 1955, p. 839; 242, 1956, p. 1937. Voir également G. RAMON, *Bull. Acad. Méd.*, nos 7-8, 1953, p. 123; nos 11-12, 1953, p. 206; nos 9-10, 1955, p. 176; G. RAMON, *Bull. Off. internat. des Épidémiologies*, de 1950 à 1956.

<sup>(3)</sup> On entend par foyer, la ferme, l'exploitation dans laquelle est diagnostiquée la fièvre aphteuse.

<sup>(4)</sup> G. RAMON, *Revue d'Immunologie*, 17, 1953, p. 50; *Bull. Off. internat. des Épidémiologies*, 39, 1953, p. 199, etc.

(<sup>5</sup>) Voir notre récent Mémoire, *Bull. Off. internat. des Épidémiologies*, 47, nos 3-4, 1957, p. 156 à 287 (en français et en anglais). Voir également le chapitre consacré à la fièvre aphteuse, de notre Ouvrage qui vient de paraître, *Quarante années de Recherches et de Travaux*, Paris, 1957.

(<sup>6</sup>) G. RAMON, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 333.

(<sup>7</sup>) La Commission était composée des Membres de la Section d'Économie rurale : MM. Leclainche, Lapique, Javillier, Demolon, Mayer, Lemoigne auxquels nous avons été adjoint.

(<sup>8</sup>) *Journal Officiel*, 6 août 1957, p. 7759.

### CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance ;

*The Experimental control of Plant Growth*, by FRITS W. WENT, with contributions by W. C. ASHBY, L. T. EVANS, A. W. GALSTON, H. HELLMERS and WM. M. HIESEY.

*Tables trigonométriques contenant les valeurs naturelles des sinus et des cosinus de centigrade en centigrade du quadrant avec dix décimales*, par CLOVIS FAUCHER.

*La Dynamique relativiste et ses applications*. Fasc. 1. *Dynamique du point lentement accéléré. Application aux phénomènes d'interaction entre charges électriques (électromagnétisme relativiste)*, par HENRI ARZELIÈS.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les revêtements analytiques des variétés analytiques*. Note (\*) de MM. HANS GRAUERT et REINHOLD REMMERT, présentée par M. Gaston Julia.

Il y a deux définitions différentes d'un espace analytique, dues respectivement à H. Cartan, et à H. Behnke et K. Stein. Dans cette Note nous démontrons que ces définitions sont équivalentes ; d'une façon précise : tout revêtement analytique d'une variété analytique est un revêtement de Cartan.

1.  $X$  désigne toujours une variété analytique-complexe, connexe.

DÉFINITION 1. — Un triple  $(\hat{X}, \varphi, X)$  s'appelle un revêtement analytique de  $X$  si les conditions suivantes sont remplies :

a.  $\hat{X}$  est un espace localement compact,  $\varphi : \hat{X} \rightarrow X$  est une application continue et propre de  $\hat{X}$  sur  $X$  ; tout ensemble  $\varphi^{-1}(x_0)$ ,  $x_0 \in X$ , est fini ;

b. Il y a un ensemble analytique  $A \subset X$ , de codimension complexe 1, tel que l'application  $\varphi : \hat{X} - \varphi^{-1}(A) \rightarrow X - A$  soit localement topologique ; tout point  $x_0 \in \varphi^{-1}(A)$  possède une base de voisinages connexes  $V_i$  tels que  $V_i - (\varphi^{-1}(A) \cap V_i)$  soit non vide et connexe (<sup>1</sup>).

Le nombre  $b$  des points de l'ensemble  $\varphi^{-1}(x_0)$  est évidemment le même pour tous les  $x_0 \in X - A$ ;  $b$  s'appelle le *nombre des feuilletts* du revêtement analytique  $(\hat{X}, \varphi, X)$ .

On définit d'une manière évidente les notions de fonction holomorphe dans  $\hat{X}$ , d'ensemble analytique dans  $\hat{X}$ , etc. En désignant par  $I(\hat{X})$ , resp.  $I(X)$ , l'anneau des fonctions holomorphes dans  $\hat{X}$ , resp.  $X$ , on démontre tout de suite :

PROPOSITION 1. — *Tout élément  $\hat{f} \in I(\hat{X})$  est entier algébrique sur  $I(X)$ , de degré  $\leq b$ .*

DÉFINITION 2. — *Un revêtement analytique  $(\hat{X}, \varphi, X)$  s'appelle un revêtement de Cartan si tout point  $x_0 \in X$  possède un voisinage ouvert  $U$  tel qu'il existe un élément  $\hat{f} \in I(\varphi^{-1}(U))$  de degré  $b$  sur  $I(U)$ .*

D'après K. Oka et H. Cartan <sup>(2)</sup>, on sait :

PROPOSITION 2. — *Si  $(\hat{X}, \varphi, X)$  est un revêtement de Cartan, alors l'espace  $\hat{X}$ , muni du faisceau  $\mathcal{O}(\hat{X})$  des germes de fonctions holomorphes, est un espace analytique normal <sup>(3)</sup>.*

2. Par un calcul direct on démontre :

PROPOSITION 3. — *Pour tout revêtement analytique  $(\hat{X}, \varphi, X)$  de  $X$ , il existe un revêtement de Cartan  $(\hat{X}', \varphi', X)$  et une application holomorphe  $\sigma$  de  $\hat{X}$  sur  $\hat{X}'$ , telle que  $\varphi = \varphi' \circ \sigma$  et que le nombre  $b'$  des feuilletts du revêtement  $(\hat{X}', \varphi', X)$  soit maximum.*

PROPOSITION 4. — *Soit  $F$  un fibré analytique de base  $X$ , à fibres vectorielles de dimension 1; soit  $F'$ , resp.  $\hat{F}$ , l'image réciproque de  $F$  par l'application  $\varphi'$ , resp.  $\varphi$ . Alors  $\sigma$  définit un isomorphisme de  $H^0(X, \mathcal{F}')$  sur  $H^0(\hat{X}, \hat{\mathcal{F}})$ , en désignant par  $\mathcal{F}'$  et  $\hat{\mathcal{F}}$  les faisceaux des germes de sections holomorphes de  $F'$  et  $\hat{F}$ .*

3. Prenons  $X = G \times P_1$ , où  $G$  est une variété analytique connexe et où  $P_1$  est la sphère de Riemann. On a une projection canonique  $\tau : \hat{X} \rightarrow G$ . Supposons d'abord que l'ensemble  $A$  soit contenu dans  $G \times \{|z| < 1\}$  <sup>(4)</sup>. Alors il y a un pseudo-polynôme unitaire en  $z$ ,  $\omega(z, p)$  (où  $p \in G$ ), sans facteur multiple, tel que  $A$  soit l'ensemble des  $(z, p)$  tels que  $\omega(z, p) = 0$ . Soit  $D$  l'ensemble des zéros du discriminant de  $\omega(z, p)$ ;  $D$  est un sous-ensemble analytique de  $G$ , et  $D \neq G$ . On peut démontrer :

PROPOSITION 5. — *Tous les ensembles  $\tau^{-1}(p_0)$ ,  $p_0 \in G - D$ , sont des surfaces de Riemann compactes; le premier nombre de Betti  $2g$  de ces surfaces est le même.*

Dans la suite nous désignons par  $F^k$  un fibré analytique de base  $X$ , à fibres vectorielles de dimension 1, possédant une section holomorphe qui s'annule sur  $G \times \{\infty\}$  exactement avec l'ordre  $k$ . Soit  $\hat{F}^k$  l'image réciproque de  $F^k$  par  $\varphi$ ; on démontre que la valeur de la première classe de Chern de  $\hat{F}^k$  sur toute surface  $\tau^{-1}(y_0)$ ,  $y_0 \in G - D$ , est toujours  $bk$ . Soit  $\hat{\mathcal{F}}^k$  le faisceau des germes de sections holomorphes de  $\hat{F}^k$ , et soit  $\tau_0(\hat{\mathcal{F}}^k)$  la  $0^{\text{ième}}$  image directe analytique

de  $\hat{\mathcal{F}}^k$  par l'application  $\tau: \hat{X} \rightarrow G$ . En utilisant le théorème 5 d'une Note antérieure <sup>(5)</sup>, on démontre :

**THÉOREME 1.** — *Pour tout entier  $k \geq 1$ , il y a un isomorphisme  $\alpha_k$  de  $\tau_0(\hat{\mathcal{F}}^k)$  dans  $\mathcal{O}^q(G)$ ,  $q = 1 - g + bk$ . Si  $(\hat{X}, \varphi, X)$  est un revêtement de Cartan et si  $k > 2g$ , à tout élément  $f \in H^0(G, \mathcal{O}^q)$  correspond exactement, par  $\alpha_k$ , une section méromorphe  $m$  de  $\hat{F}^k$ , dont l'ensemble polaire est saturé pour  $\tau$ .*

4. On note  $n$  la dimension complexe de  $G$ .

**THÉOREME 2.** — *Si  $(\hat{X}, \varphi, G \times P_1)$  est un revêtement analytique de  $G \times P_1$ , alors il y a un ensemble analytique  $B \subset G$ , de dimension complexe  $\leq n - 2$ , tel que  $(\hat{X} - \tau^{-1}(B), \varphi, (G - B) \times P_1)$  soit un revêtement de Cartan.*

Pour la démonstration on a besoin du :

**LEMME.** — *Tout revêtement analytique  $(\hat{X}, \varphi, X)$  d'une variété analytique  $X$  de dimension 2 est un revêtement de Cartan.*

Supposons maintenant que  $G$  soit un ouvert connexe de l'espace numérique  $C^n$ . Choisissons  $q$  éléments  $f_1, \dots, f_q \in H^0(G, \mathcal{O}^q)$  linéairement indépendants sur  $I(G)$ , et désignons par  $m'_1, \dots, m'_q$  les sections méromorphes de  $\hat{F}^k$ ,  $k > 2g$ , au-dessus de  $\hat{X} - \tau^{-1}(B)$ , qui correspondent à  $f_1, \dots, f_q$  grâce au théorème 1. D'après un théorème classique, les sections  $m'_1, \dots, m'_q$  se prolongent en des sections méromorphes  $m_1, \dots, m_q$  de  $\hat{F}^k$  au-dessus de  $\hat{X}$  tout entier. Comme leurs ensembles polaires sont saturés pour  $\tau$ , il y a une fonction holomorphe  $g \not\equiv 0$  dans  $G$ , telle que  $\hat{m}_x = g m_x$  ( $x = 1, \dots, q$ ) soit une section holomorphe de  $\hat{F}^k$  au-dessus de  $\hat{X}$ . Puisque  $\hat{m}_1, \dots, \hat{m}_q$  sont linéairement indépendants sur  $I(G)$ , on a  $\dim_{I(G)} H^0(\hat{X}, \hat{\mathcal{F}}^k) \geq q$ . D'autre part, on a

$$\dim_{I(G)} H^0(\hat{X}, \hat{\mathcal{F}}^k) = \dim_{I(G)} H^0(G, \tau_0(\hat{\mathcal{F}}^k)) \leq \dim_{I(G)} H^0(G, \mathcal{O}^q) = q,$$

d'où finalement  $\dim_{I(G)} H^0(\hat{X}, \hat{\mathcal{F}}^k) = q$  pour tout  $k > 2g$ .

Soit  $({}^1X, {}^1\varphi, X)$  le revêtement de Cartan associé au revêtement  $(\hat{X}, \varphi, X)$  comme dans la proposition 3. Alors, d'après la proposition 4, on a, pour tout entier  $k > \max(2g, 2 \cdot {}^1g)$  :

$$1 - g + bk = \dim_{I(G)} H^0(\hat{X}, \hat{\mathcal{F}}^k) = \dim_{I(G)} H^0({}^1X, {}^1\mathcal{F}^k) = 1 - g + {}^1bk.$$

Ceci entraîne  $b = {}^1b$ ; par conséquent :

*Si  $G$  est un ouvert connexe de  $C^n$ , tout revêtement analytique  $(\hat{X}, \varphi, G \times P_1)$  de  $G \times P_1$  est un revêtement de Cartan.*

Étant donné un revêtement analytique  $(\hat{X}, \varphi, X)$  d'une variété analytique connexe  $X$ , par ailleurs quelconque, on démontre tout de suite :

*Pour tout point  $x_0 \in X$  il existe un voisinage  $V$  de  $x_0$  et un revêtement  $({}^1X, {}^1\varphi, G \times P_1)$  d'un espace produit  $G \times P_1$ , tels que la condition suivante soit remplie :*



il y a un ouvert  $'V \subset G \times P_1$  et des applications biholomorphes  $\psi_1$  (resp.  $\psi_2$ ) de  $V$  sur  $'V$  [resp. de  $\varphi^{-1}(V)$  sur  $\varphi^{-1}('V)$ ], telles que  $\varphi \circ \psi_2 = \psi_1 \circ \varphi$ .

De tout ce qui précède résulte le théorème principal :

THÉORÈME 3. — *Tout revêtement analytique d'une variété analytique complexe (connexe) est un revêtement de Cartan.*

(\*) Séance du 26 août 1957.

(<sup>1</sup>) Pour cette définition, voir H. GRAUERT et R. REMMERT, *Math. Ann.*, 129, 1955, p. 274-296.

(<sup>2</sup>) Voir K. OKA, *J. Math. Soc. Japan*, 33, 1951, p. 254-278; et H. CARTAN, *Séminaire Éc. Norm. sup.*, 1953-1954, exp. X, XI.

(<sup>3</sup>) C'est-à-dire :  $\hat{X}$  se réalise localement comme sous-ensemble analytique normal  $A$  d'une variété analytique  $V$ ; si  $a \in A$  est la réalisation de  $x \in X$ , l'anneau  $\mathcal{O}_x(\hat{X})$  devient l'anneau (intègre et intégralement clos puisque  $A$  est normal) des germes de fonctions induites au point  $a \in A$  par les germes holomorphes de la variété ambiante  $V$ .

(<sup>4</sup>) On désigne par  $z$  une coordonnée non homogène dans  $P_1$ .

(<sup>5</sup>) H. GRAUERT et R. REMMERT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 882.

PHYSIQUE COMÉTAIRE. — *Sur la structure de la comète Mrkos (1957 d).* Note de MM. **JOSEPH-HENRI BIGAY**, **NGUYEN-HUU DOAN** et **MAURICE DUFAY**, transmise par M. André Danjon.

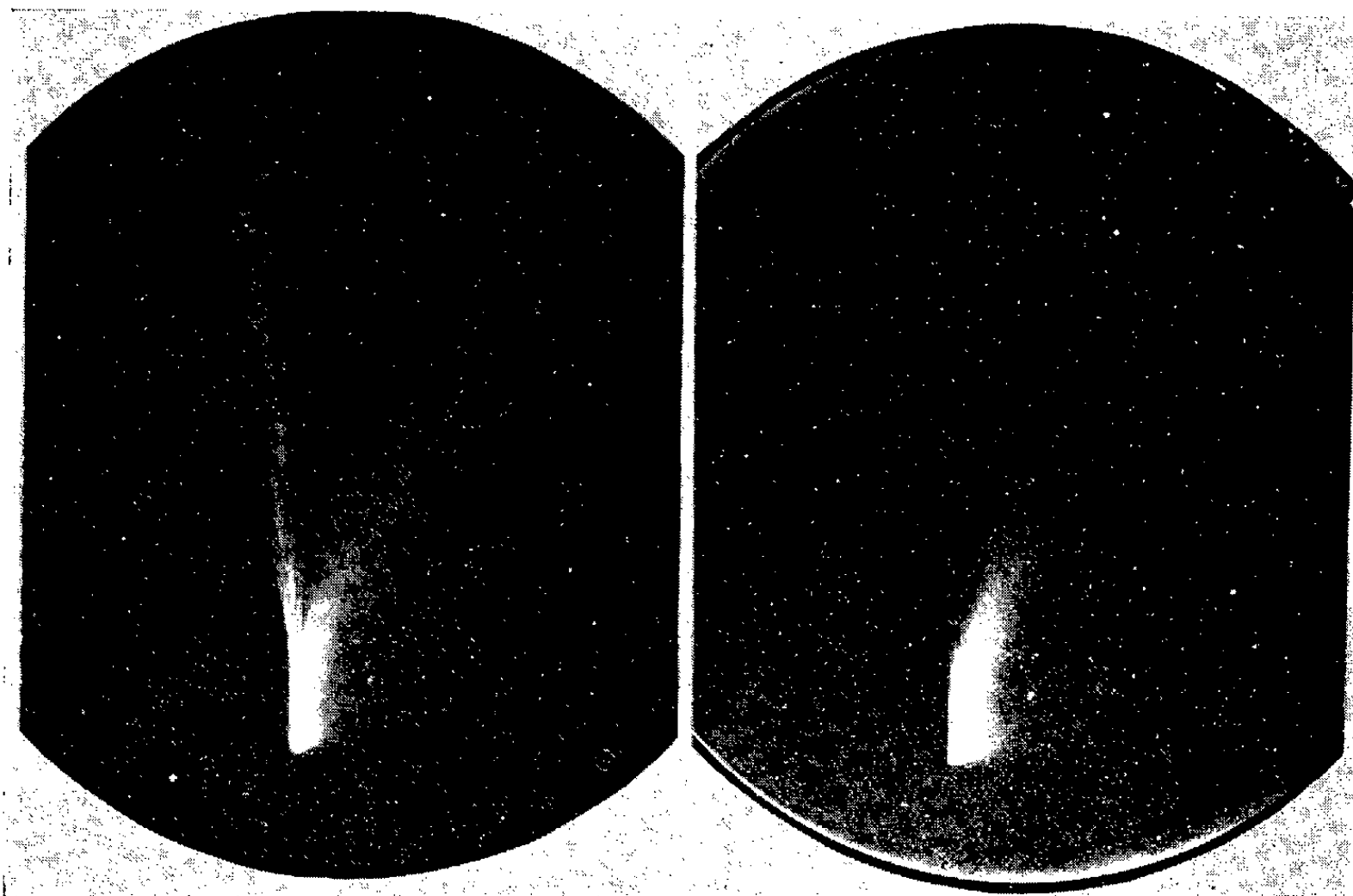
1. La comète *Mrkos* (1957 d) a été photographiée chaque soir à l'Observatoire de Haute-Provence du 14 au 28 août (à l'exception des 15 et 23 août) dans d'excellentes conditions de transparence atmosphérique.

Plus de 50 clichés ont été obtenus par l'un de nous (M. D.) au télescope Schmidt construit par A. Couder ( $F = 59,4$  cm,  $O = 30$  cm) sur films Eastman Il a O ( $\lambda < 5\,100 \text{ Å}$ ) et 103 a E ( $\lambda < 6\,700 \text{ Å}$ ). La comète possède deux queues d'aspect tout différent : vers l'Ouest une queue large, diffuse et fortement courbée, dépourvue de structure fine et variant peu d'un jour à l'autre; à l'Est une queue à peu près rectiligne qui dépasse le champ de l'instrument ( $8^\circ$ ) et dont l'angle de position diffère peu de l'angle correspondant à la direction opposée au soleil. La structure de cette dernière queue varie énormément d'un jour à l'autre. On y distingue des jets rectilignes, parfois longs ( $5^\circ$ ), issus du noyau quasi-ponctuel, et des filaments ondulés et spiralés qui s'étendent plus loin. Ils présentent un aspect plus ou moins tourmenté, avec des condensations et des décrochements, et s'épanouissent souvent en panaches. Un examen sommaire des clichés pris au cours d'une même soirée (environ 1 h d'observation) ne révèle pas de changement notable, mais à 24 h d'intervalle, la structure de la queue rectiligne devient toujours méconnaissable.

Quelques photographies ont aussi été prises (J. H. B.) avec les mêmes



émulsions au moyen d'un petit télescope Schmidt à très grand champ ( $28^\circ$ ) et de grande ouverture relative ( $F = 10$  cm,  $O = 12,5$  cm, optique J. H. Bigay). Elles montrent que l'étendue totale de la queue rectiligne dépasse  $14^\circ$ .



Photographies de la comète *Mrkos* (1957 *d*) prises le 25 août 1957 au télescope Schmidt de l'Observatoire de Haute-Provence. A gauche, photographie en bleu (20 h 00 m T. U., pose 5 mn). A droite, photographie en rouge (20 h 10 m T. U., pose 8 mn).

2. Avec ces deux instruments, quand on utilise les films 103 *a* E en supprimant les radiations de longueur d'onde inférieure à  $5\,400 \text{ \AA}$  au moyen d'un filtre coloré, la longue queue à structure fine est presque complètement éteinte tandis que la queue courbe est à peine affaiblie. Leur composition spectrale est donc très différente.

Les clichés obtenus avec un prisme objectif (N. H. D.) constitué par un objectif de 26 cm de longueur focale ( $F/4,5$ ), précédé d'un prisme de  $60^\circ$  en flint dense, permettent d'interpréter ces résultats. Les bandes (6,0), (5,0), (4,0), (5,1), (4,1) et (3,2) de  $\text{CO}^+$  se détachent sur le spectre continu de la queue et s'étendent à plus de  $5^\circ$  du noyau. L'image fournie par le doublet du sodium se présente sous la forme d'un faisceau de rayons divergents issus du noyau, visibles jusqu'à  $1,5^\circ$  de celui-ci. L'angle de position correspondant à ces émissions est identique à celui de la queue « rectiligne » sur les photographies directes. Au contraire, le spectre continu, toujours bien limité du côté des grandes longueurs d'ondes par la sensi-

bilité spectrale des émulsions (II *a* O, 103 *a* E ou I N) montre la même courbure et le même angle de position que la queue diffuse. On peut donc affirmer que celle-ci ne donne qu'un spectre continu [catégorie II de la classification de S. V. Orlov <sup>(1)</sup>]. Sa couleur paraît bien correspondre à la diffusion de la lumière solaire par des particules solides. La longue queue rectiligne émet les bandes de CO<sup>+</sup> (catégorie I de S. V. Orlov) et aussi le doublet du sodium, dont l'extension dans la queue est un fait assez inattendu pour des distances héliocentriques comprises entre 0,54 et 0,78 U. A. Ce qui subsiste de cette queue quand on élimine les radiations de longueurs d'onde inférieures à 5 400 Å doit donc être attribué au sodium et à la bande (3,2) de CO<sup>+</sup> (6 238 Å).

3. Pour isoler l'émission du sodium, on a photographié la comète le 28 août avec un objectif ouvert à F/2 (longueur focale 16 cm), en n'admettant qu'une bande spectrale de 200 Å environ de largeur autour de la raie D (plaque Eastman I T et filtre Wratten 23 *a*). La queue diffuse à spectre continu est encore assez brillante près de la tête, mais la queue rectiligne apparaît uniquement constituée par des filaments minces et droits, s'étendant jusqu'à 5°,5 du noyau. Les filaments ondulés et les condensations, très apparents sur les clichés pris le même soir en lumière bleue, appartiennent donc probablement à la molécule d'oxyde de carbone ionisée.

(<sup>1</sup>) N. T. BOBROVNIKOFF, dans *Astrophysics* de Hynek, 1951, p. 328.

(Observatoire de Haute-Provence.)

PHYSIQUE COMÉTAIRE. — *Le spectre des queues de la comète Mrkos (1957 d).*

Note de M. **FERNAND BALDET**, transmise par M. André Danjon.

Le spectre des deux queues de la comète *Mrkos* (1957 *d*), obtenu au prisme-objectif, a montré que la queue rectiligne, à structure filamenteuse, donnait les images des bandes de la molécule ionisée CO<sup>+</sup>, tandis que la queue incurvée, diffuse, sans structure apparente, donnait seulement un spectre continu.

La comète *Mrkos* (1957 *d*), actuellement en cours d'observation avec l'aide de M. Georges Bertaud, à la Table équatoriale de l'Observatoire de Paris-Meudon, a présenté deux queues principales. La plus longue est sensiblement rectiligne, relativement fine, montrant une structure en filaments plus ou moins nets, et l'autre, plus courte, située à droite de la première est tangente à celle-ci dans sa partie médiane, à son départ de la tête. Elle est recourbée, plus large, et, surtout beaucoup plus diffuse et sans aucune structure apparente à l'échelle de nos photographies

( $F = 120$  et  $49,4$  cm). Les deux queues, assez diffuses et un peu confondues le 11 août, étaient bien séparées le 24 août et formaient entre elles, dans leur partie centrale, un angle d'environ  $13^\circ$ . Elles se classent, par leur aspect, dans les types de queues I et II de Bredichin.

Malgré les conditions atmosphériques très défavorables de ce mois d'août 1957, quelques bons spectres ont été obtenus au prisme-objectif Huet (objectif  $F = 30$  cm,  $O = 10,8$  cm, prisme en flint de  $60^\circ$  donnant une dispersion de  $74 \text{ \AA/mm}$  pour  $H_\beta$ ) en particulier les 24 et 25 août. Tous ces clichés feront l'objet d'une étude détaillée. Mais les spectres montrent une particularité importante qui ne paraît pas avoir été encore observée nettement. Elle n'a pas, en tout cas, été enregistrée sur les nombreux spectrogrammes de comètes que j'ai pris, au prisme-objectif, depuis 1907. Elle mérite, à ce titre, d'être signalée dès à présent.

La queue rectiligne a donné, dans toute sa longueur, un petit nombre d'images monochromatiques qu'on identifie aisément avec les doublets du spectre de bandes de la molécule ionisée  $\text{CO}^+$  caractéristique des queues cométaires. Ces images se détachent sur un fond continu relativement intense, sans trace de structure. Mais les plaques ayant servi à obtenir les spectres (Super-Panchro Lumière) ont un maximum de sensibilité dans le rouge, qui tombe rapidement à zéro, du côté rouge, à l'échelle prismatique. Grâce à cette propriété, on peut reconnaître que le contour de la limite du spectre continu dans le rouge, et la direction générale de son maximum d'intensité, coïncident avec l'image que la deuxième queue aurait pu former dans cette région si elle avait été monochromatique. Il en résulte que le spectre continu, tout au moins dans sa plus grande partie, est vraisemblablement émis par la seconde queue dont on ne trouve, par ailleurs, aucune image monochromatique. Sa lumière doit donc provenir, semble-t-il, non d'une émission par les molécules habituelles des comètes, mais par la diffusion du rayonnement solaire sur des particules solides dont elle serait constituée.

Cette constatation est particulière à cette comète, car, dans tous les autres cas que j'ai pu étudier, les queues divergentes ont donné toutes deux le spectre du  $\text{CO}^+$ . L'exemple le plus caractéristique en est fourni par les deux queues de la comète *Brooks* (1911 V) formant un angle de  $25^\circ$  entre elles, qui m'ont donné toutes deux des images monochromatiques du  $\text{CO}^+$ .

Il y a cependant une certaine différence dans la structure des queues de la comète *Brooks* et celles de l'actuelle comète *Mrkos*. Dans la première, les deux queues, en filaments diffus, ont sensiblement le même aspect, tandis que la seconde a ses deux queues bien différenciées comme on l'a vu plus haut.

(Observatoire de Paris.)

THERMODYNAMIQUE. — *Thermodynamique des processus irréversibles.*

Note (\*) de M. **KYRILLE POPOFF**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans une Note publiée dans les Comptes rendus du 20 mai 1957, M. André Péneloup considère un pendule soumis à l'action de la pesanteur, qu'il suppose enfermé dans une enceinte et qui s'échauffe d'une manière uniforme au cours du mouvement. En appliquant les formules de notre livre *Les bases mathématiques de la théorie des processus thermodynamiques irréversibles* (<sup>1</sup>), il conclut que, dans le cas simple qu'il considère, mes hypothèses sont en défaut et que par conséquent elles ne peuvent pas servir de fondement à une théorie aussi générale que la thermodynamique des processus irréversibles. Je veux ici contester ses conclusions.

Je considère un processus thermodynamique dans un système *adiabatique-ment isolé*, au voisinage de l'état de stabilité thermodynamique. Soient  $\xi_1, \dots, \xi_n$  les paramètres *indépendants* définissant l'état thermodynamique du système,  $S(\xi_1, \dots, \xi_n)$  l'entropie au moment  $t$  et  $\xi_1^0, \dots, \xi_n^0$  les valeurs de ces paramètres à l'état d'équilibre stable, défini par le maximum de  $S$ . On a pour l'accroissement  $\Delta S$  de l'entropie, réduit à ses termes du second degré

$$\Delta S = S(\xi) - S(\xi^0) = -\frac{1}{2} \sum g_{ik} x_i x_k, \quad \text{avec} \quad g_{ik} = -\left( \frac{\partial^2 S}{\partial \xi_i \partial \xi_k} \right)_0, \quad x_i = \xi_i - \xi_i^0.$$

On a pour les forces  $X_i$  l'expression

$$X_i = \frac{\partial(-\Delta S)}{\partial x_i}.$$

Ici  $\sum g_{ik} x_i x_k$  est une forme positivement définie, ce qui fait que les racines  $r^2$  de

$$\Delta = \begin{vmatrix} g_{11} - r^2 & g_{12} & g_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ g_{n1} & g_{n2} & g_{nn} - r^2 \end{vmatrix} = 0$$

sont toutes positives.

Voyons ce qu'on a dans les formules de M. Péneloup. Il pose

$$dS = -\frac{\nu}{T} d(m\nu) - \frac{f}{T} dl, \quad \text{avec} \quad \nu = \frac{dl}{dt}.$$

Contrairement à ce que nous admettons dans notre théorie et en général dans les théories thermodynamiques que les variables  $x_i, x_k$  sont indépendantes, on a ici  $\nu = dl/dt$ .

Même si  $(m\nu)$  et  $l$  étaient indépendants, l'état d'équilibre thermodynamique serait défini par

$$\frac{\partial S}{\partial(m\nu)} = -\frac{\nu}{T} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial S}{\partial l} = -\frac{f}{T} = 0,$$

c'est-à-dire par  $\nu = 0, f = 0$  ou bien par  $T = \infty$  ( $T$  étant la température).

Dans la première hypothèse on aura  $dl/dt = v = 0$ , ainsi que  $f = 0$ , où  $f$  est la composante de la force de pesanteur et de la réaction du fil.

Dans nos formules générales entrent les secondes dérivées  $g_{ik}$  de  $S$  à l'état d'équilibre thermodynamique. Dans la Note de M. Péneloup elles sont données par les premières dérivées. Ainsi, par exemple, on a chez lui  $g_{22} = (f/T)l$  et, par conséquent,  $g_{22} = 0$ , puisque  $f = 0$  ou bien  $T = \infty$  à l'état d'équilibre d'après ses formules.

M. Péneloup trouve l'équation

$$(1) \quad \frac{d^2(mv)}{dt^2} = kv$$

et la rejette immédiatement, parce que « Cet auteur (K.P.) avec ses hypothèses démontre que les coefficients  $r$  sont réels ». Mais ils doivent être réels, même négatifs puisque  $v$  et  $l$  doivent tendre d'une manière monotone d'après les théories générales de la thermodynamique,  $S$  tendant en croissant d'une manière monotone vers son maximum, et l'intégrale de cette équation qu'il rejette immédiatement (en supposant qu'elle est celle qu'il faut considérer) doit être de la forme  $Ce^{-rt}$ , pour que  $v$  tende vers zéro, sa valeur de l'état d'équilibre thermodynamique stable. En retenant dans le développement de  $S$  les termes de degré supérieur à 2, on trouve pour  $C$  une fonction de  $t$ , comme nous le montrons dans notre livre.

On ne peut supposer que M. Péneloup considère le cas où le pendule échange de la chaleur avec le milieu ambiant; dans ce cas ce serait pire. Je ne m'arrête pas non plus à la seconde hypothèse où l'on aurait  $T = \infty$  à l'état d'équilibre.

(<sup>1</sup>) Séance du 26 août 1957.

(<sup>1</sup>) *Mémorial des Sciences physiques*, fasc. 63, Gauthier-Villars, Paris.

SPECTROSCOPIE. — *Profil spectral et causes d'élargissement de quelques radiations hautement monochromatiques du mercure 198*. Note de MM. **JEAN TERRIEN**, **JEAN HAMON** et **TOSHIRO MASUI**, transmise par M. André Danjon.

Les radiations verte et jaunes du mercure 198, émises par un tube sans électrode maintenu à 2°C, ont été étudiées à l'éta lon Perot-Fabry et par la visibilité des interférences à deux ondes, pour leur aptitude à fournir un étalon fondamental de longueur.

Parmi les radiations atomiques susceptibles de constituer, par leur longueur d'onde dans le vide, l'éta lon primaire futur de longueur, le Bureau International des Poids et Mesures a étudié trois raies du mercure 198 qui seront appelées Mv( $\lambda = 0,5461 \mu$ ), M1( $\lambda = 0,5791 \mu$ ) et M2( $\lambda = 0,5770 \mu$ ). Le

rayonnement était produit par l'excitation, dans un champ oscillant à la fréquence de 300 MHz, de tubes sans électrode <sup>(1)</sup> contenant 2 à 3 mg de <sup>198</sup>Hg et de l'argon à une pression probable d'environ 1 mm de mercure, refroidis par eau et observés en travers.

Par analyse spectrale à l'étalon Perot-Fabry à pression d'air variable et observation photoélectrique, on a obtenu en 1956 <sup>(2)</sup> des profils spectraux symétriques (sauf Mv à 40°C). Si l'eau est glacée, ces profils ne se distinguent d'une courbe théorique d'effet Doppler-Fizeau que loin du sommet, où l'excédent de lumière observé est attribuable à la diffusion, aux défauts de planéité des miroirs interférentiels, ou en partie à une cause d'élargissement de la raie autre que l'effet Doppler. Les deux composantes hyperfines principales du mercure 199, présent en proportion de 1,5 %, par superposition des ordres d'interférences, coïncident et rompent apparemment la symétrie sur l'un des pieds de Mv. Les largeurs à mi-intensité sont 0,020 à 0,021 cm<sup>-1</sup>. La largeur Doppler théorique serait 0,0148 à 0,0157 cm<sup>-1</sup>; pour expliquer cet écart par un effet Doppler, il faudrait admettre une température d'agitation supérieure à 200°C, ce qui est excessif.

Lorsque l'eau était chauffée jusqu'à 40°C, la largeur des raies jaunes augmentait jusqu'à 0,024 cm<sup>-1</sup>, et le profil de Mv devenait finalement renversé et légèrement dissymétrique.

Nos mesures récentes de la visibilité V des interférences à deux ondes en fonction de la différence de marche D, imitées de celles de A. Michelson <sup>(3)</sup> mais plus précises, ont élucidé la nature des élargissements et précisé leur valeur.

Si le profil était du type Doppler pur, la visibilité serait  $V_1 = \exp(-K_1 D^2 \delta_1^2)$ , où  $\delta_1$  est la largeur Doppler, et  $K_1 = \pi^2 / (4 \text{Log}_e 2)$ . Si les atomes étaient au repos sans cesser d'être soumis aux mêmes autres perturbations, la plupart des causes d'élargissement (chocs, résonance quantique, largeur naturelle) mènent à un profil de la forme  $(1 + 4\nu^2/\delta_2^2)^{-1}$ , avec une largeur au repos  $\delta_2$ ; la visibilité correspondante serait  $V_2 = \exp(-\pi D \delta_2)$ . L'effet Doppler étant superposé, on peut démontrer que la visibilité résultante est  $V = V_1 V_2$  et

$$(1) \quad D^{-1} \log_{10} V = -1,542 D \delta_1^2 - 1,36 \delta_2.$$

La visibilité V étant mesurée, le graphique de  $D^{-1} \log V$  en fonction de D fait connaître séparément les largeurs  $\delta_1$  et  $\delta_2$ . De  $\delta_1$  on déduit la température d'agitation des atomes émetteurs, et de  $\delta_2$  l'importance des perturbations.

L'expérience, pour une lampe à 2°C, conduit à  $\delta_1 = 0,016$  cm<sup>-1</sup>, soit une température de 38°C, valeur admissible, et à  $\delta_2 = 0,003$  cm<sup>-1</sup> (Mv) ou 0,008 cm<sup>-1</sup> (M1 et M2). La linéarité du graphique et la vraisemblance de ces nombres confirment qu'il était légitime de négliger l'autoabsorption à 2°C.

Si l'on chauffe l'eau qui circule autour de la lampe, l'intensité des raies jaunes peu absorbables croît en même temps que la tension de vapeur de

mercure; de la croissance plus lente de l'intensité de  $Mv$ , raie absorbable dont le niveau inférieur est métastable, on déduit que son absorption à 20° C est de l'ordre de 0,4, valeur assez faible pour que l'on tente une théorie simple de son profil spectral. En supposant que la vapeur absorbante est séparée de la vapeur lumineuse, et que les courbes spectrales d'émission et d'absorption sont les mêmes et peu différentes de courbes Doppler, on calcule la formule approchée

$$(2) \quad V = (1 - \alpha)^{-1} [\exp(-K_1 D^2 \delta_1^2) - \alpha \exp(-0,5 K_1 D^2 \delta_1^2)] \exp(-\pi D \delta_2).$$

Dans cette formule,  $\alpha$  est le facteur d'absorption au sommet du profil.

Lorsqu'on attribue aux trois paramètres les valeurs plausibles

$$\delta_1 = 0,017 \text{ cm}^{-1} \quad (t = 60^\circ \text{ C}), \quad \delta_2 = 0,00375 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \alpha = 0,385,$$

l'accord avec les visibilités mesurées à 22° C est excellent; le changement du signe de  $V$  exprime l'inversion des franges sombres et claires, conforme à l'expérience

$D$ (cm).	10.	20.	30.	40.	43.	50.	54.	60.
$V$ observé...	0,775	0,457	0,182	0,023	0,000	-0,032	-0,032	-0,019
$V$ calculé...	0,775	0,451	0,176	0,025	0,000	-0,031	-0,031	-0,029

Les perturbations mesurées par  $\delta_2$  sont presque les mêmes à 22° C et à 2° C, malgré une tension de vapeur plus que quadruplée de mercure, ce qui incite à incriminer les chocs d'atomes d'argon. L'essai d'une autre lampe à mercure 198, avec une pression d'argon de 10 mm Hg, a fourni des raies anormalement larges, ce qui confirme cette interprétation.

Ces résultats montrent que la mesure précise de la visibilité renseigne mieux que l'analyse spectrale directe. Mais c'est grâce à la symétrie des profils, préalablement constatée, que l'on a pu légitimement négliger la partie impaire de la transformation de Fourier qui relie visibilité et profil spectral (<sup>4</sup>).

Les trois radiations de  $^{198}\text{Hg}$  étudiées souffrent d'un élargissement par choc assez important. La raie verte, étant moins affectée, et son autoabsorption étant négligeable si la lampe est refroidie, fournirait l'étalon de longueur d'onde le plus favorable s'il devait être choisi parmi ces raies du mercure. La précision expérimentale permet de dire que l'axe de symétrie de son profil spectral est défini au moins à  $0,0002 \text{ cm}^{-1}$ , et donc sa longueur d'onde moyenne à  $10^{-8}$  en valeur relative, conclusion confirmée par des comparaisons précises de longueur d'onde aux différences de marche 125 et 360 mm.

En liaison avec l'élargissement par l'argon, on sait par ailleurs que la raie verte se déplace vers le rouge proportionnellement à la pression de ce gaz (<sup>5</sup>), de  $0,0002$  à  $0,0004 \text{ cm}^{-1}$  par mm Hg; or après scellement de la lampe, cette pression n'est plus mesurable; on croit qu'elle diminue par l'usage.

Nous ne savons pas quelles perturbations subsisteraient si la pression de l'argon était très faible, ni si le fonctionnement de la lampe et sa durée de vie

resteraient acceptables. Mais nous expliquerons, dans une publication ultérieure, pourquoi les possibilités du krypton 86 paraissent plus favorables.

- (<sup>1</sup>) W. F. MEGGERS et F. O. WESTFALL, *J. Research N. B. S.*, **44**, 1950, p. 447.  
 (<sup>2</sup>) J. TERRIEN, *Congrès Avogadro*, Turin, 1956 (à paraître dans *Supp. Nuovo Cimento*), et *P. V. du C. I. P. M.*, **25**, 1956, p. 34.  
 (<sup>3</sup>) *Trav. et Mém. du B. I. P. M.*, **11**, 1895, p. 129.  
 (<sup>4</sup>) LORD RAYLEIGH, *Phil. Mag.*, **34**, 1892, p. 407.  
 (<sup>5</sup>) K. M. BAIRD, *P. V. du C. I. P. M.*, **24**, 1954, p. 132; H. BARRELL, *Proc. Roy. Soc.*, **A 209**, 1951, p. 132.

SPECTROSCOPIE. — *Sur la réaction de l'acide azothydrique avec l'hydrogène atomique. Contribution à l'étude de la transition  $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma$  du radical NH.* Note de MM. GUY PANNETIER et HENRI GUENEBAUT, présentée par M. Paul Pascal.

L'analyse spectrale de cette réaction, nous a permis d'y mettre en évidence, en l'absence complète des émissions parasites des radicaux OH et CN, toutes les bandes actuellement connues de la transition  $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma$  de NH ainsi que les « bandes  $\alpha$  ». Ceci nous a permis de préciser la longueur d'onde de la bande Q(2, 1) et le mécanisme de formation du radical NH<sub>2</sub>.

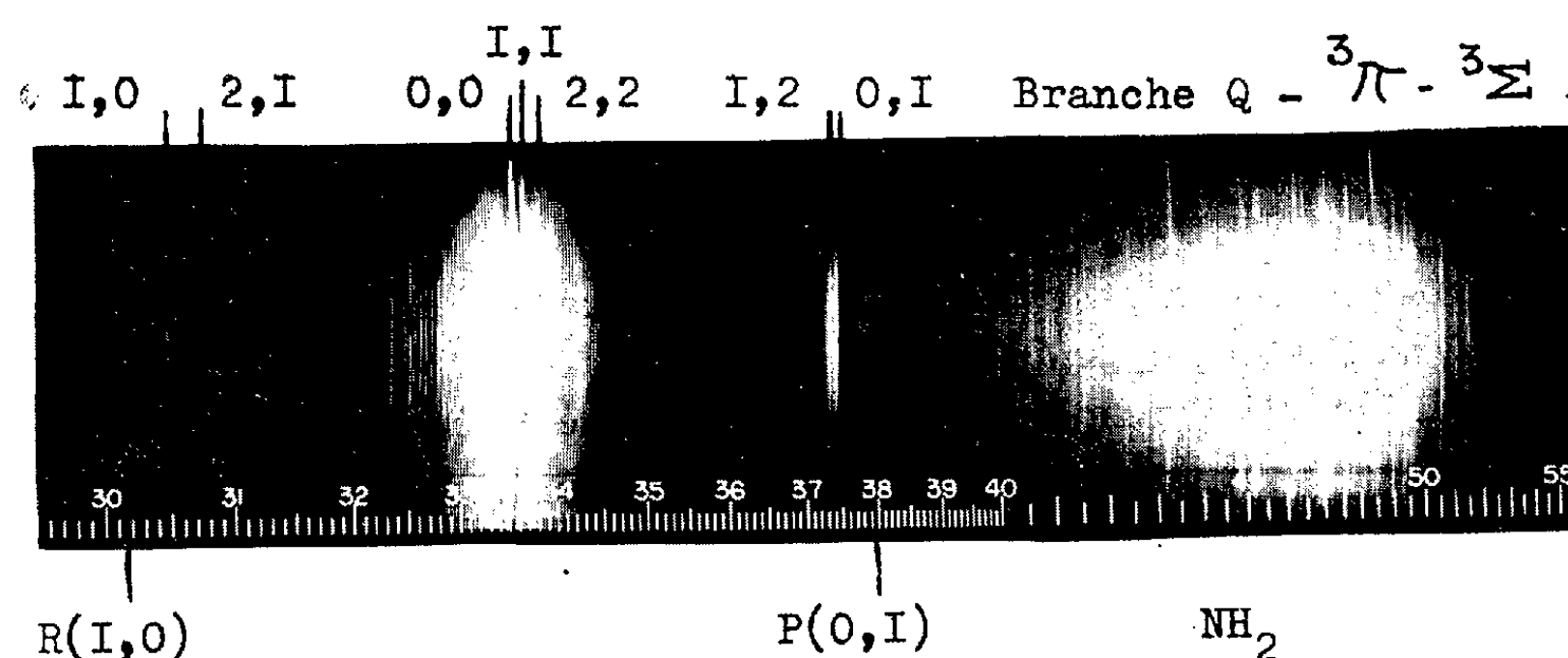
La réaction entre la vapeur d'acide azothydrique et l'hydrogène atomique a été réalisée sous une pression réduite, inférieure à la pression critique (<sup>3</sup>) au-dessus de laquelle l'autodécomposition devient un phénomène entretenu. L'introduction de l'acide azothydrique et de l'hydrogène atomique peut y être faite par deux tubulures orthogonales ou concentriques. Une pompe à vide puissante débitant 500 l/mn, y entretient une pression dynamique d'environ 7/10<sup>e</sup> de millimètre de mercure. L'hydrogène commercial a été utilisé sans purification et l'acide azothydrique a été préparé en traitant son sel de sodium sec vers 50-60° C par l'acide orthophosphorique.

En 1951, l'étude de l'autodécomposition de l'acide azothydrique avait permis à l'un d'entre nous et à A. G. Gaydon (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>) de mettre en évidence deux nouvelles séquences de la transition  $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma$  du radical NH. Ces observations spectroscopiques avaient cependant été gênées dans la région des 3 000 Å par la présence de bandes parasites relativement intenses du radical OH. Ceci avait rendu délicate la mesure de la longueur d'onde de la bande Q(2, 1) et il avait été impossible de la préciser à moins de 1,5 Å près. La technique expérimentale utilisée (<sup>2</sup>) avait, d'autre part, l'inconvénient d'exiger un temps de pose considérable (20 h) pour permettre avec un spectrographe suffisamment dispersif, l'analyse rotationnelle des nouvelles bandes obtenues.

Le spectre de flamme atomique d'acide azothydrique et d'hydrogène a été obtenu avec un spectrographe Hilger médium quartz (pose : 30 mn, plaque Kodak 0a-0). Il est caractérisé par l'absence totale des bandes parasites des



radicaux OH et CN et par la présence très intéressante, à l'exception de la bande R(2,1) à 3 054,7 Å, de toutes les autres bandes de la transition  ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$  du radical NH, mises en évidence à la suite des travaux que nous venons de signaler. L'absence des bandes de OH aux environs de 3 000 Å nous a permis de préciser la position de la bande Q(2,1) et de la situer à 3 077 Å à  $\pm 0,5$  Å au lieu de 3 076,2 à  $\pm 1,5$  Å.



Le tableau récapitulatif suivant contient les différentes bandes de la transition  ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$  de NH présentes dans notre spectre. Les intensités ont été déterminées visuellement et l'on remarque en général, une diminution de l'intensité des bandes des branches R et P par rapport aux résultats obtenus dans la décomposition explosive de  $N_3H$ .

Air (Å).	$\pm$	Tête.	$\nu'$ .	$\nu''$ .	Intensité	
					$N_3H/H$ .	$N_3H$ .
3 023,0.....	0,5	R?	1	0	2	3
3 051,0.....	0,5	Q	1	0	3	3
Absente.....	—	R?	2	1	0	3
3 077,0.....	0,5	Q	2	1	1	2
3 360,0.....	0,1	Q	0	0	10	10
3 370,0.....	0,1	Q	1	1	9	9
3 383,5.....	0,1	Q	2	2	5	5
3 743,2.....	0,3	Q	1	2	5	5
3 752,1.....	0,3	Q	0	1	5	4
3 803,8.....	0,5	P?	0	1	3	4

A 3 240 et 3 609 Å apparaissent également des bandes (0,0) et (1,1) du système  ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Delta$  du radical NH. Les bandes de  $N_2$  sont absentes.

Enfin, la dernière caractéristique de ce spectre est la présence, dans la partie droite, au-dessus de 4 200 Å, d'un système de bandes que l'on peut actuellement attribuer au radical  $NH_2$  et dont l'intensité, relative à celle du radical NH, est très supérieure à celle que nous avons observée dans la décomposition explosive de l'acide azothydrique.

On peut donc affirmer que l'hydrogène atomique joue dans la formation du radical  $\text{NH}_2$  un rôle très important, et l'on peut expliquer la remarque précédente concernant l'intensité de ce radical, en admettant que dans les deux phénomènes envisagés la formation du radical  $\text{NH}$  précède celle de  $\text{NH}_2$  qui s'effectuerait alors suivant la réaction  $\text{NH}^* + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2^*$ . La présence d'hydrogène atomique, beaucoup moins importante dans la décomposition explosive de  $\text{N}_3\text{H}$  — puisque dans ce cas il faut admettre un double comportement du radical  $\text{NH}$ , se dissociant tout d'abord en ses éléments et réagissant ensuite avec l'hydrogène formé — justifierait ainsi dans ce dernier phénomène de la faible intensité du radical  $\text{NH}_2$ .

Étant donné le caractère exothermique de la réaction de recombinaison des atomes d'hydrogène et de l'extrême instabilité de l'acide azothydrique, il est probable que pour la flamme atomique, le premier stade de la réaction consiste en une autodécomposition suivant le schéma :  $\text{N}_3\text{H} + e \rightarrow \text{NH}^* + \text{N}_2$  en bon accord avec la structure de la molécule et que nous avons déjà préconisé pour la décomposition explosive de la molécule.

Une analyse plus complète de la transition  $^3\Pi \rightarrow ^2\Sigma$  du radical  $\text{NH}$  et des mécanismes de formation des radicaux  $\text{NH}$  et  $\text{NH}_2$ , effectuée à partir des flammes atomiques d'acide azothydrique et d'hydrogène ou d'oxygène ou d'eau dissociée et en utilisant le deutérium comme traceur, est actuellement en cours et fera très prochainement l'objet d'une nouvelle publication.

(<sup>1</sup>) G. PANNETIER, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 817.

(<sup>2</sup>) G. PANNETIER et A. G. GAYDON, *J. Chem. Phys.*, 48, nos 5-6, 1951.

(<sup>3</sup>) G. PANNETIER et A. LECAMP, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 1068.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence par autoradiographie d'une ségrégation de traces de soufre dans les joints du fer recuit en phase  $\alpha$* . Note (\*) de MM. CLAUDE LEYMONIE, PIERRE COULOMB et PAUL LACOMBE, présentée par M. Georges Chaudron.

Après un recuit en phase  $\alpha$  d'un échantillon de fer pur contenant des traces de soufre radioactif (0,003 %), on met en évidence par autoradiographie une ségrégation ponctuée le long des joints intergranulaires. Ce phénomène appuie l'hypothèse d'une ségrégation anormale d'atomes d'impuretés dans les joints à des températures supérieures à la température limite de solubilité.

De nombreuses études ont montré que dans un réseau métallique les imperfections chimiques ou structurales ont tendance, au cours de certains traitements thermiques, à se répartir en une configuration d'énergie minimum. D. Mc Lean et L. Northcott (<sup>1</sup>) ont émis en particulier l'hypo-

thèse d'une ségrégation anormale d'atomes d'impuretés dans les joints intergranulaires aux températures supérieures à la température limite de solubilité. Mais on manque encore de preuves expérimentales directes de ce phénomène. C'est pourquoi nous avons cherché à mettre en évidence dans un cas particulier, par la technique autoradiographique, une ségrégation intergranulaire dans un fer très pur contenant du soufre radioactif ( $^{35}\text{S}$ ; période : 87 jours; émetteur  $\beta$  d'énergie 0,167 MeV).

Nous avons utilisé un métal dans lequel la teneur totale en soufre était d'environ 0,003 % <sup>(2)</sup>, nettement inférieure à la limite de solubilité admise actuellement, soit 0,020 % à 900° C <sup>(3)</sup>. Notons que cette teneur est inférieure, d'une part à la limite de détection par empreinte Bauman ou examen microscopique classique <sup>(4)</sup>, d'autre part aux teneurs étudiées par A. S. Keh et L. V. van Vlack <sup>(5)</sup>. Nous avons vérifié en effectuant des autoradiographies sur le lingot brut de fonderie et avant tout traitement thermique que la répartition du soufre y était homogène, à ces faibles teneurs.

Un échantillon a été scellé dans une ampoule sous pression normale d'argon purifié, recuit 16 h à 750° C, puis 32 h à 870° C et refroidi dans le four (refroidissement complet en 5 h). Après recuit, l'échantillon est poli mécaniquement pour éliminer environ 100  $\mu$  de la couche superficielle; cette abrasion a pour but d'éviter les erreurs qui pourraient provenir d'une légère oxydation au cours du recuit. L'échantillon poli est alors mis en contact avec une émulsion photographique à gros grains pendant 25 jours afin d'accentuer au maximum le contraste de l'image. En effet, on observe sur l'autoradiographie (*fig. 1*) un noircissement homogène à l'intérieur des cristaux sur lequel se détache un ensemble de contours matérialisés par une succession de points noirs. Ceux-ci sont situés exactement à l'aplomb des contours de grains de la structure actuelle, révélée après polissage électrolytique et attaque au réactif au bisulfite de sodium <sup>(6)</sup> (*fig. 2*). L'autoradiographie montre donc une accumulation de soufre radioactif en certains points localisés des contours de grains  $\alpha$ . La question se pose de savoir s'il s'agit en fait d'une concentration d'atomes de soufre ou de la formation de précipités de sulfure de fer. Nous ne pouvons y répondre pour l'instant, l'observation au microscope optique ne nous ayant pas permis de voir des précipités dans les joints intergranulaires. Un facteur semble cependant essentiel à la production du phénomène : c'est la vitesse de refroidissement après recuit prolongé à différentes températures (entre 650 et 890° C); un refroidissement lent semble favoriser la ségrégation du soufre en certains points. On observe parfois que les joints marqués par la ségrégation se détachent sur un contour plus pauvre en élément radioactif que la matrice des cristaux. Ce fait et l'absence de ségrégation *visible* par autoradiographie sur les échantillons *tremvés*, laissent penser que le soufre,

réparti préférentiellement le long des joints lors d'un recuit dans le haut de la phase  $\alpha$ , se rassemble en globules au cours même du refroidissement jusqu'à la température ambiante.

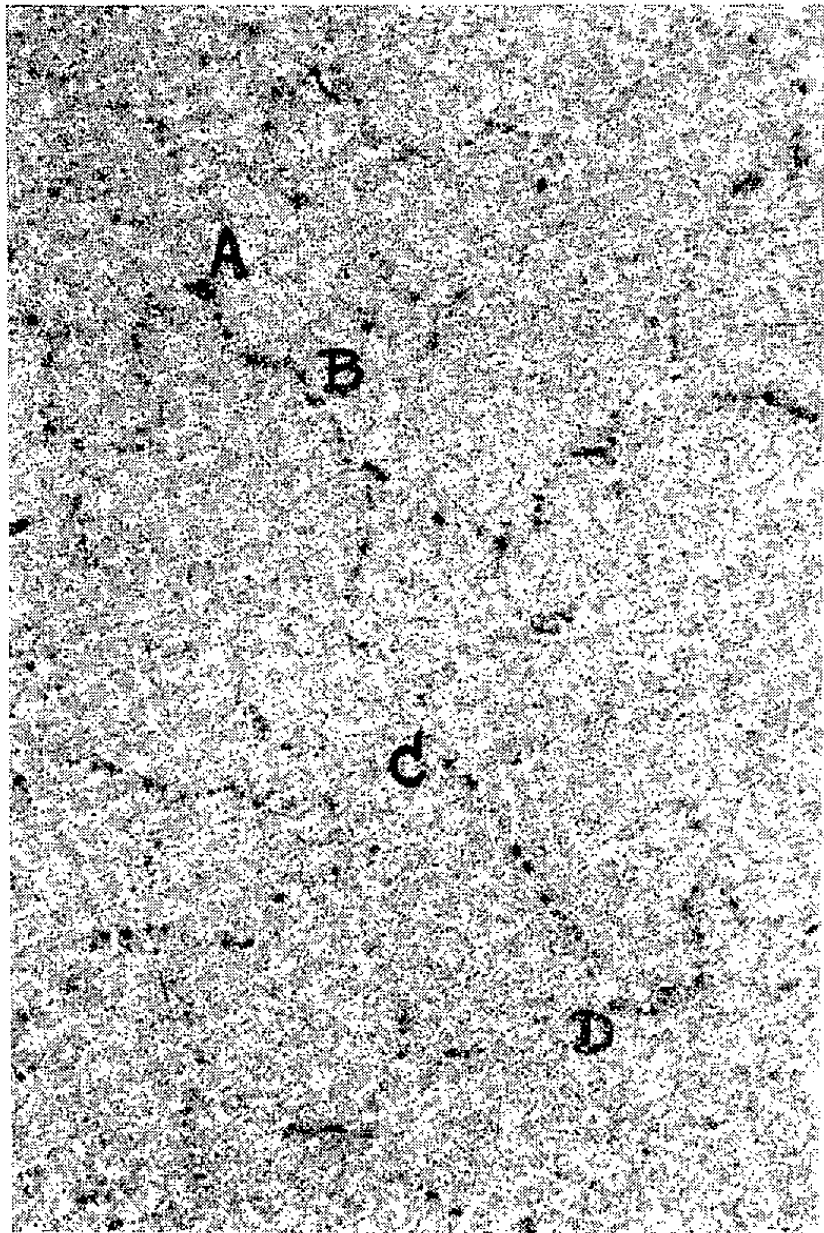


Fig. 1.

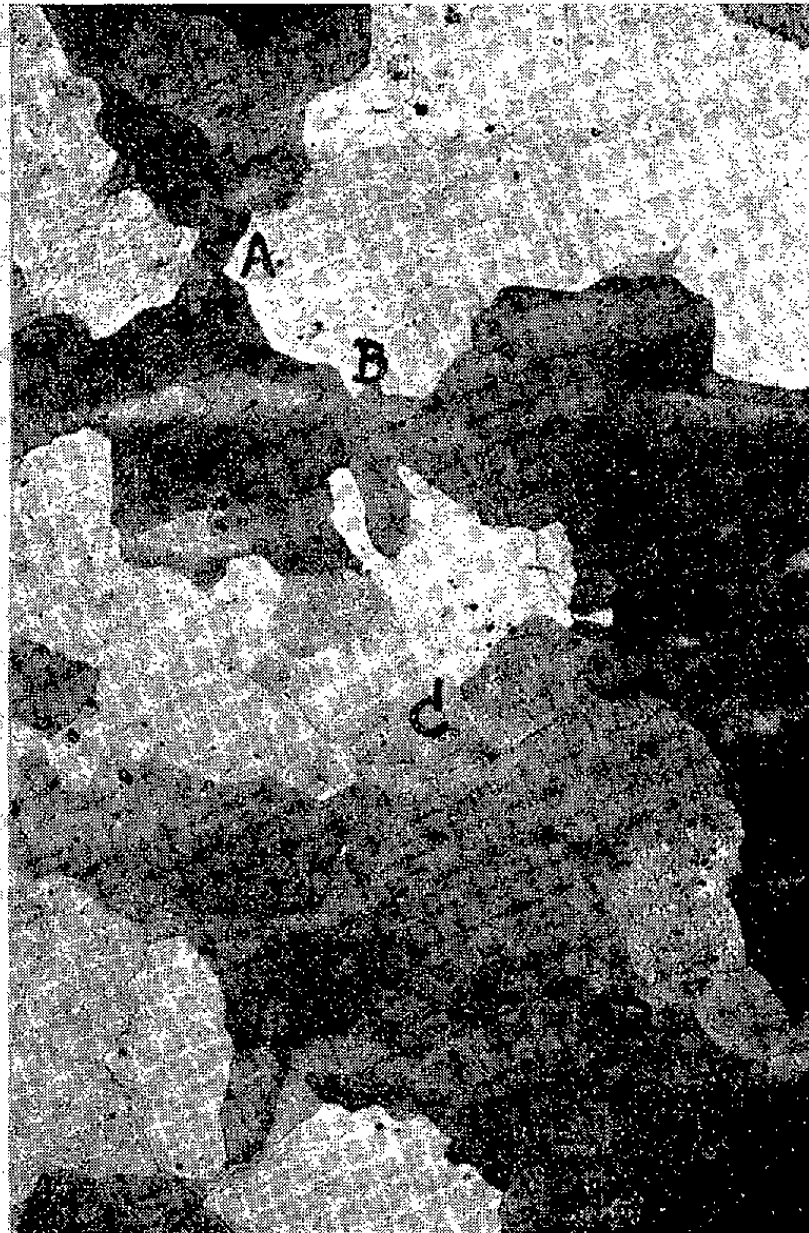


Fig. 2.

Fig. 1. — Autoradiographie d'un fer-soufre à 0,003 % de soufre radioactif après recuit en phase  $\alpha$ . Ségrégation ponctuelle de soufre sur certains contours de grains actuels, tels que AB et CD. ( $G \times 30$ ).

Fig. 2. — Micrographie de la même plage montrant l'identité de position des joints de grains actuels et de la ségrégation de soufre radioactif. ( $G \times 30$ ).

On observe enfin que les joints ponctués de l'image autoradiographique ne correspondent qu'à une partie des joints révélés par attaque micrographique. Ce fait montre l'importance du facteur structural sur la ségrégation du soufre.

Nous nous proposons de préciser les conditions d'apparition de cette ségrégation à différentes températures, et de voir si les joints particulièrement marqués sur l'autoradiographie, correspondent ou non aux joints dans lesquels la pénétration par autodiffusion intergranulaire est limitée <sup>(1)</sup>.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(1) *J. Inst. Metals*, **72**, 1946, p. 583.

- (<sup>2</sup>) L'alliage a été préparé par les laboratoires de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie.  
 (<sup>3</sup>) T. ROSENQVIST et B. L. DUNICZ, *Trans. A. I. M. E.*, 194, 1952, p. 604.  
 (<sup>4</sup>) H. MALCOR, *Rev. Mét.*, 42, 1945, p. 241.  
 (<sup>5</sup>) *Trans. A. I. M. E.*, 206, 1956, p. 950.  
 (<sup>6</sup>) L. BEAUJARD et M<sup>lle</sup> J. TORDEUX, *Rev. Mét.*, 52, 1955, p. 750.  
 (<sup>7</sup>) C. LEYMONIE et P. LACOMBE, *La diffusion dans les Métaux*, Bibliothèque technique Philips (Eindhoven, 1957), p. 53-57; *Rev. Mét.*, 54, 1957 (sous presse).

(Centre de Recherches Métallurgiques  
de l'École des Mines, Paris.)

CIIIMIE MINÉRALE. — *Sur les sélénures de l'uranium tétravalent.*

Note (\*) de M. PARVIZ KHODADAD, présentée par M. Georges Chaudron.

Le sélénure de l'uranium tétravalent,  $\text{Se}_2\text{U}$ , se présente sous trois formes cristallines  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  analogues à celles du sulfure  $\text{S}_2\text{U}$ . Elles sont obtenues par l'action de la chaleur sur le polysélénure  $\text{Se}_3\text{U}$ . La plus basse température fournit le dérivé  $\gamma$ , ainsi qu'on l'a déjà observé pour les sulfures.

Colani (<sup>1</sup>) en 1903, obtenait le sélénure d'uranium  $\text{Se}_2\text{U}$ , en faisant agir des vapeurs de Se, entraînées par un courant d'hydrogène, sur  $\text{Cl}_4\text{U} \cdot 2\text{ClNa}$ , porté au rouge. Le produit obtenu était parfois pyrophorique.

Dans une précédente Note (<sup>2</sup>) nous avons montré qu'en utilisant le chlorure  $\text{Cl}_4\text{U}$  et en chauffant à 620°C, on obtenait le polysélénure de l'uranium tétravalent,  $\text{Se}_3\text{U}$ .

Nous avons depuis constaté que ce dernier composé chauffé dans le vide entre 570 et 580°C abandonne du sélénium. La progression de la réaction est suivie par les spectres X. Après une durée voisine de 6 h, on aboutit à  $\text{Se}_2\text{U}$ .

L'analyse du composé donne les résultats suivants :

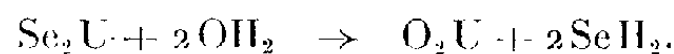
	Se %.	U %.
Théorie pour $\text{Se}_2\text{U}$ .....	39,88	60,12
Trouvé .....	39,55	60,30

C'est une poudre noire bien cristallisée. La maille est hexagonale, du type  $\text{S}_2\text{U}_\gamma$  (<sup>3</sup>), de paramètres :  $a = 7,68 \text{ \AA}$  « vrai »,  $C = 4,21$   $c/a = 0,547$ .

Nous appellerons donc ce sélénure  $\text{Se}_2\text{U}_\gamma$ .

La densité calculée pour trois molécules par maille est 9,15 g/ml. Expérimentalement, nous avons trouvé  $d_4^{20} = 9,07$ .

Dans une atmosphère exempte d'oxygène,  $\text{Se}_2\text{U}_\gamma$  se décompose sous l'action de l'eau bouillante. Cette hydrolyse transforme quantitativement l'uranium en oxyde  $\text{O}_2\text{U}$  et le sélénium se dégage entièrement sous forme de  $\text{SeH}_2$ ; la réaction ne fournit pas d'oxysélénure



$\text{Se}_2\text{U}_\gamma$ , abandonné à l'air, à la température ordinaire, s'altère lentement. L'humidité atmosphérique l'attaque en dégageant  $\text{SeH}_2$  qui se décompose, au fur et à mesure de sa formation, sous l'action de l'oxygène, pour recouvrir le produit d'une couche de Se amorphe rouge. Cette action de l'air devient plus rapide à  $200^\circ\text{C}$ . Elle aboutit alors à l'oxyde  $\text{O}_2\text{U}$ , tandis que le sélénium s'oxyde en  $\text{SeO}_2$ .

Les solutions aqueuses de potasse ou de soude attaquent à froid  $\text{Se}_2\text{U}_\gamma$ . En opérant en absence de l'air, on obtient l'oxyde  $\text{O}_2\text{U}$  et une solution de polyséléniure alcalin.

Les acides chlorhydrique et acétique transforment  $\text{Se}_2\text{U}_\gamma$  en sels d'uranium tétravalent et gaz  $\text{SeH}_2$ .

L'acide nitrique concentré détruit instantanément  $\text{Se}_2\text{U}_\gamma$ . Après l'élimination de l'excès d'acide, on obtient du sélénite acide d'uranyle.

En tube scellé, en présence de Se,  $\text{Se}_2\text{U}_\gamma$  se transforme à  $450^\circ\text{C}$ , en polyséléniure  $\text{Se}_3\text{U}$ .

Un mélange équimoléculaire de  $\text{Se}_2\text{U}_\gamma$  et  $\text{O}_2\text{U}$  chauffé 48 h à  $550^\circ\text{C}$ , en tube scellé, donne l'oxyséléniure  $\text{OSeU}$ . Le spectre du produit est du type  $\text{FClPb}$ , déjà indiqué par Riccardo Ferro (<sup>4</sup>).

Deux autres formes cristallines de  $\text{Se}_2\text{U}$  peuvent être isolées et elles correspondent aux structures qui ont été signalées pour les sulfures d'uranium par Picon et Flahaut (<sup>5</sup>) sous les désignations de  $\text{S}_2\text{U}_\alpha$  et  $\text{Se}_2\text{U}_\beta$ . Nous appellerons  $\text{Se}_2\text{U}_\alpha$  et  $\text{Se}_2\text{U}_\beta$  les composés analogues à  $\text{S}_2\text{U}_\alpha$  et  $\text{Se}_2\text{U}_\beta$ .

Ces dérivés s'obtiennent, comme  $\text{Se}_2\text{U}_\gamma$ , par l'action de la chaleur sur le polyséléniure  $\text{Se}_3\text{U}$ , mais à des températures plus élevées. Dans ces conditions, on observe en même temps que la formation de  $\text{Se}_2\text{U}$  une dissociation très légère et, par suite, une teneur un peu trop élevée en uranium.

C'est le séléniure  $\beta$  qui se forme d'abord, par exemple par chauffage de  $\text{Se}_3\text{U}$  dans le vide à  $760^\circ\text{C}$  pendant 3 h. Nous l'avons également obtenu à partir du chlorure double  $\text{Cl}_4\text{U} \cdot 2\text{ClNa}$ , traité par  $\text{SeH}_2$  à  $900^\circ\text{C}$ .

Pour avoir le composé  $\alpha$ , on a intérêt à ne pas utiliser l'action du vide qui accentue la dissociation et l'on traite le polyséléniure par un courant d'hydrogène pendant 10 h à  $700^\circ\text{C}$ .

La comparaison de certains résultats obtenus pour les trois formes de  $\text{Se}_2\text{U}$  peut être faite dans le tableau suivant :

$\text{Se}_2\text{U}$ .		$\alpha$ .	$\beta$ .	$\gamma$ .
Théorie	{ Se %.....	39,88	39,88	39,88
	{ U %.....	60,12	60,12	60,12
Trouvé	{ Se %.....	38,35	37,25	39,55
	{ U %.....	62,01	62,80	60,30
Structure cristalline....		Quadratique, type $\text{S}_2\text{U}_\alpha$	Orthorhombique, type $\text{Cl}_2\text{Pb}$	Hexagonal, type $\text{S}_2\text{U}_\gamma$
		$a = 10,73 \text{ \AA}$ vrai	$a = 4,26 \text{ \AA}$ vrai	$a = 7,68 \text{ \AA}$ vrai
		$c = 6,59$	$b = 7,46 \quad c = 8,98$	$c = 4,21$



	Avec 10 mol par maille.	4 mol par maille.	3 mol par maille.
Densité calculée (g/ml).	8,66	9,23	9,15
Trouvé $d_s^0$ .....	8,89	9,08	9,07
$\chi_a \cdot 10^{-6}$ C. G. S.....	3 530	3 395	3 550

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 137, 1903, p. 382; *Ann. Chim. Phys.*, (8), 12, 1907, p. 59.

(<sup>2</sup>) KHODADAD et FLAHAUT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 462.

(<sup>3</sup>) PICON et FLAHAUT, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2150.

(<sup>4</sup>) *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 275, 1954, p. 320.

(<sup>5</sup>) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1160.

ÉCOLOGIE MARINE. — *Teneur en air et en eau interstitiels des sables marins et son influence sur les conditions d'habitat*. Note de M. FRANÇOIS RULLIER, transmise par M. Louis Fage.

1. POROSITÉ A L'AIR. — Un sable même tassé conserve entre ses grains des interstices qui se remplissent d'air ou d'eau. Pour mesurer l'air on peut procéder de la manière suivante :

1° *Prélèvement de l'échantillon de sable*. — L'instrument employé par nous a la forme d'un déplantoir de jardinier, constitué par un demi-cylindre de cuivre solidement emmanché et permettant de prélever le sable sans le tasser. Les bords bien rigides et assez tranchants permettent de découper un volume de sable égal à celui du demi-cylindre, soit ici 154 ml. Pour opérer plus facilement, il convient de préparer préalablement un front de taille, perpendiculairement auquel il suffit ensuite d'enfoncer l'instrument et de raser soigneusement, avec une plaque de cuivre bien plane, les quelques débris qui dépassent le gabarit. Le sable est transporté dans des sacs de matière plastique étanches.

2° *Mesure*. — Le sable ainsi prélevé et non égoutté est versé dans une fiole conique d'une capacité de 330 ml. Si les 154 ml de sable ne contenaient pas d'air, il faudrait ajouter  $330 - 154 = 176$  ml de liquide pour remplir complètement la fiole conique; s'il en faut davantage, tout le surplus représente le liquide qui a pris la place précédemment occupée par l'air. Supposons que 20 ml de liquide aient été ajoutés, c'est qu'il y avait au moins 20 ml d'air dans les 154 ml de sable. Pour chasser le plus d'air possible, nous employons comme liquide de l'eau douce, glycinée à 1/300° environ et nous remuons vigoureusement le sable et le liquide en reversant plusieurs fois le liquide de la fiole conique dans le sac de matière plastique, ce qui décolle en même temps les moindres particules de sable. Nos chiffres peuvent pécher légèrement par défaut.

3° *Résultats*. — Pour 129 échantillons de sables marins de surface,

c'est-à-dire prélevés dans les 10 premiers centimètres, la moyenne est de 11,6 % d'air, 37 d'entre eux en possèdent moins de 5 %, 32 de 10 à 15 %, 17 de 15 à 20 % et seulement 3 atteignent 46 % (sables bulleux s'écrasant sous le pas). Pour 49 sables de profondeur, prélevés de 20 à 30 cm de la surface, la moyenne atteint 6,4 %. 10 d'entre eux ne contiennent pas d'air, tous les vides étant remplis par de l'eau, 29 en contiennent moins de 5 % et seulement 10 en ont plus de 10 %. La quantité d'air retenue par un sable est fonction de la finesse de ses grains. Pour les sables étudiés ci-dessus on trouve : de 1 à 5 % d'air dans les sables possédant une moyenne de 6,4 % de sable fin (moins de 100  $\mu$ ); de 9 à 13 % d'air pour les sables ayant une moyenne de 3,9 % de sable fin, de 16 à 19 % d'air pour les sables ayant une moyenne de 1,9 % et de 30 à 47 % d'air pour les sables ayant une moyenne de 0,9 % de sable fin. Donc plus le sable est fin et moins il retient d'air.

2. POROSITÉ A L'EAU. — La quantité d'eau contenue dans un sable se mesure en desséchant à 110° une quantité connue de ce sable. Pour les sables de surface, les 129 échantillons ont fourni une moyenne de 22 % d'eau pour 100 g de sable mouillé. Sur ce nombre, 22 seulement en ont de 1 à 15 %, 98 de 15 à 30 % et 9 seulement plus de 30 %. Avec 1,5 % de parties fines, un sable retient en moyenne 5,18 % d'eau; avec 2,2 % de parties fines, il en retient 12,18 %; avec 5 % de parties fines, il en retient 20,8 % et avec 18 % de parties fines, il retient en moyenne 37 % d'eau. La capacité d'un sable à retenir l'eau est fonction de la finesse de ses grains. Plus il est fin, plus il retient d'eau. Ainsi dans une grève comme celle de l'Aber de Roscoff où le sable superficiel est plus fin que le sable de profondeur, c'est le sable superficiel qui est, en général, le plus riche en eau au cours de la marée basse.

3. CONSÉQUENCES SUR LES CONDITIONS DE L'HABITAT. — Les caractéristiques granulométriques d'un sable influent donc sur la quantité d'air et d'eau que retient ce sable dès qu'il est exondé. Or c'est la quantité d'eau résiduelle qui conditionne pour beaucoup la vie des animaux du sable. On constate que l'habitat de chacune des espèces vivant dans le sable peut être caractérisé par une formule granulométrique-type. Ainsi, *Arenicola marina* L. (Annélide Polychète) vit dans les sables vaseux retenant environ 24 % d'eau et dont la courbe granulométrique de fréquence admet quatre maxima : à 70, 114, 158 et 247  $\mu$ . *Lanice conchilega* (Pallas), autre Annélide Polychète, vit dans des sables grossiers ayant de 11 à 30 % d'eau et présentant une courbe granulométrique de fréquence à plusieurs maxima, dont un toujours à 3 mm, un second le plus souvent à 1,5 mm et d'autres relatifs à des grains plus fins.

Il ne suffit pas d'ailleurs qu'un sable présente les caractéristiques granu-



lométriques typiques pour l'*Arenicola* ou la *Lanice* pour qu'on y trouve obligatoirement ces espèces. D'autres conditions sont requises, variables avec chaque espèce : salinité, teneur en matières organiques, en carbonates, etc. L'indice de granulométrie est le plus important des facteurs conditionnant le biotope de chacune des espèces du sable, mais il n'est pas le seul.

PRÉHISTOIRE. — *Découvertes d'instruments de la « Pebble-Culture » dans les cailloutis villafranchiens d'Arbaoua*. Note (\*) de MM. **PIERRE BIBERSON**, **GEORGES CHOUBERT**, M<sup>lle</sup> **ANNE FAURE-MURET** et M. **GEORGES LECOINTRE**, présentée par M. Paul Fallot.

Les cailloutis rouges d'Arbaoua connus depuis les débuts de la géologie marocaine (L. Gentil, J. Bourcart, etc.) et dont l'âge villafranchien n'a jamais été contesté, nous ont fourni en octobre 1956 des galets taillés ayant des caractères indiscutables de la « Pebble-Culture ».

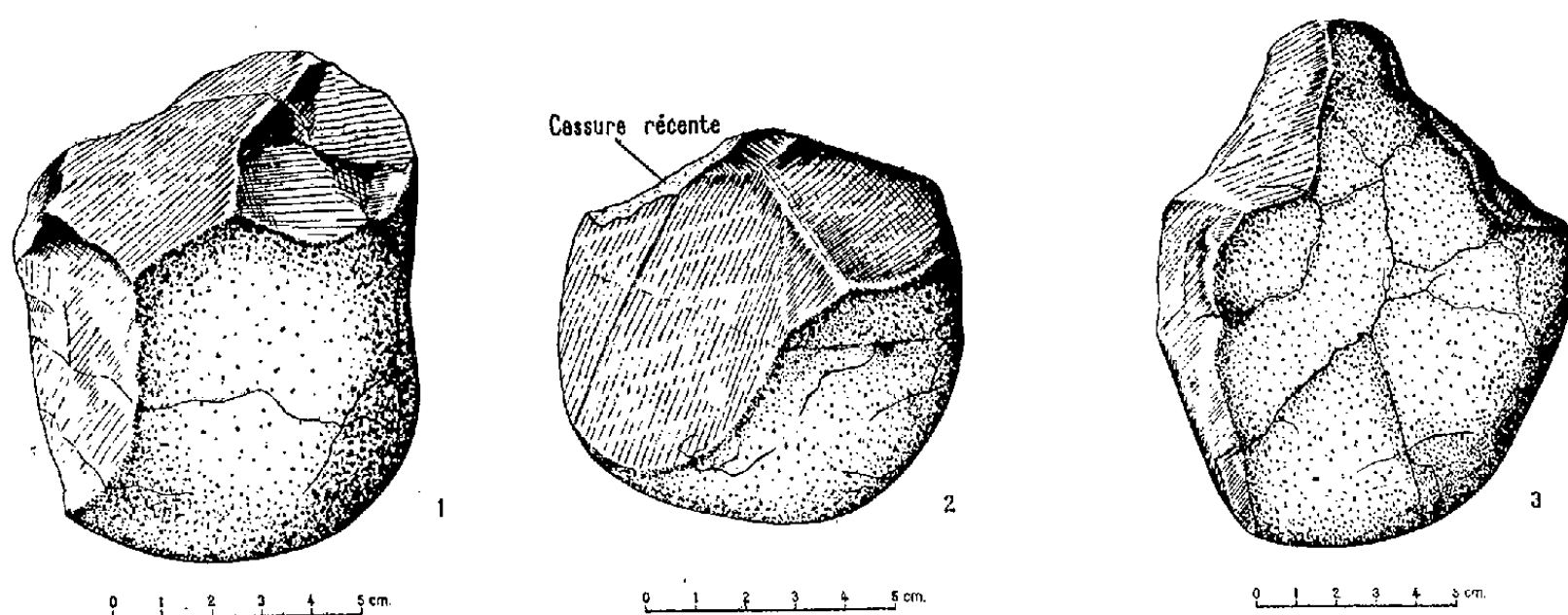
On sait que ces cailloutis, dont l'épaisseur peut dépasser 100 m, forment dans la région d'Arbaoua un ensemble de vastes cuvettes synclinales (phase tectonique de la fin du Villafranchien). Le centre d'Arbaoua se situe au cœur d'un de ces synclinaux.

A quelques 300 m au Sud du village, la route de Rabat-Tanger serpente à flanc de coteau et entaille profondément la série villafranchienne. Celle-ci est constituée d'abord par une alternance de sables rouges et de niveaux de cailloutis, puis, vers le haut, devient entièrement caillouteuse. Le matériel est mal calibré, les éléments peuvent être de grande taille, bien roulés, généralement patinés et colorés superficiellement en rouge orangé. La majorité des galets sont des grès de teinte blonde (Sénonien du Rif). Beaucoup montrent des craquelures de gélivation. L'ensemble présente un pendage Nord de 15 à 20°.

Nous avons récolté une vingtaine de galets percutés présentant tous les signes d'une taille extrêmement fruste, mais intentionnelle. La plupart ont été ramassés dans les tas de cailloux abandonnés par les Travaux Publics après l'établissement de la chaussée; une demi-douzaine ont cependant été recueillis *en place* dans la moitié supérieure du Villafranchien. Si tous n'ont pas été retenus c'est qu'il n'est pas impossible que les actions naturelles aient réalisé certains de ces *pebble-tools* : s'agissant d'une industrie extrêmement fruste, nous avons tenu à n'accueillir que les pièces présentant une authenticité absolue. Nous en avons finalement retenu trois dont une recueillie *in situ*.

La première pièce est un galet globuleux dont une face est relativement plane; celle-ci porte la trace de l'enlèvement d'un seul éclat à la base,

tandis que l'autre face montre trois enlèvements larges formant une arête sensiblement rectiligne sur toute la largeur de l'outil. Sorte de rabot primitif, cet instrument doit être classé dans la catégorie des « *choppers* ».



Le second galet taillé est extrêmement caractéristique, quoiqu'il ait été défiguré par une cassure récente qui s'est sans doute produite à l'extraction par les ouvriers. De forme ovoïde, il porte les traces d'enlèvements d'éclats alternés : sept au total, qui ont déterminé une arête fortement sinusoïdale typique de l'outil oldovaïen dit « *chopping-tool* ».

Le troisième est également fort intéressant, c'est un galet ellipsoïdal aplati dont une des extrémités a subi l'enlèvement d'au moins deux éclats sur une face, et trois sur l'autre qui ont provoqué le dégagement d'une pointe fruste limitée par deux coches grossières réalisant ainsi l'outil que C. Van Riet Lowe appelle « *Notch and notch* ».

Ces trois outils appartiennent incontestablement à la grande famille de la « Pebble-Culture » et sont parfaitement à leur place dans une formation villafranchienne. Le second qui semble provenir du sommet de la couche est même relativement évolué du fait de son allure oldovaïenne. Dans les trois cas une forte usure due au transport (et peut-être à l'action des agents atmosphériques) et une profonde patine authentifient l'ancienneté de la taille de ces outils.

Il faut rappeler que la « Pebble-Culture » (notamment des polyèdres) est connue dans le Villafranchien supérieur de l'Aïn el Hanech (Saint-Arnauld près de Sétif) <sup>(1)</sup>. Sa présence dans le Villafranchien d'Arbaoua vient confirmer les prévisions faites en 1953 par l'un d'entre nous (P. B.) après la découverte des premiers éléments de la Pebble-Culture au Maroc atlantique remaniés dans les niveaux tyrrhéniens <sup>(2)</sup>.

(<sup>1</sup>) Séance du 26 août 1957.

(<sup>1</sup>) C. ARAMBOURG, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1949, p. 120-122.

(<sup>2</sup>) P. BIBERSON, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1227.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur l'activité phytotoxique de divers dérivés de l'acide trichloracétique*. Note de MM. **PIERRE POIGNANT** et **RAYMOND RICHARD**, présentée par M. Raoul Combes.

Les sels, alkyl- et aryl-esters de l'acide trichloracétique sont tous plus ou moins actifs. Ils sont télétoxiques sur blé et absorbés tant par les racines que par les feuilles.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup>, nous avons montré que les alkyl-esters non substitués de l'acide monochloracétique ne sont pas phytocides, tandis que de nombreux esters de la série aromatique possèdent une activité herbicide souvent supérieure à celle de l'acide libre.

Nous avons étudié d'une façon analogue l'activité de divers dérivés de l'acide trichloracétique (TCA) qui, lui-même peu actif en général sur dicotylédones, présente au contraire, des propriétés phytotoxiques puissantes sur diverses espèces de graminées.

TECHNIQUES D'ESSAIS. — Tous les essais ont été effectués en serre sur blé (*Triticum vulgare*) dans des godets de terre franche; chaque traitement a été répété au minimum quatre fois par série. Les détails de la méthode ont déjà été publiés <sup>(2)</sup>.

1° *Essais en pré-émergence* : 48 h après le semis, mais avant la levée (stade « point blanc ») par pulvérisation sur le sol des dilutions à l'essai.

2° *Essais en post-émergence* (plantules de 10 cm de longueur, 1 feuille) : a. par arrosage du sol en apportant 10 ml de dilution par godet; b. par immersion instantanée du feuillage dans les dilutions à l'essai.

Nous avons choisi ces trois techniques pour savoir d'abord si les dérivés de l'acide trichloracétique agissaient aussi bien en pré-émergence qu'en post-émergence du blé et si l'absorption de ces substances avait lieu électivement ou non par les racines (arrosage du sol) et les feuilles (immersion).

Tous les dérivés de l'acide trichloracétique ont été utilisés à concentrations égales en équivalent-acide.

RÉSULTATS. — 1° *Essais en pré-émergence*. — Les résultats sont exprimés par le pourcentage de semences détruites (tableau I). Le TCA et ses dérivés n'empêchent pas la germination; cependant, la première feuille ne sort pas de la coléoptile qui se dessèche entraînant la mort de la jeune plantule. Les alkyl-esters à chaînes courtes ( $C_2$  et  $C_3$ ) sont beaucoup moins actifs que les esters en  $C_6$  ou les sels de sodium et de calcium.

La trichloracétamide est de même activité que le sel de sodium.

2° *Essais en post-émergence*. — Les résultats mesurés 15 jours après le traitement (tableau II) montrent que les esters de l'acide trichloracétique sont absorbés tant par les racines que par le feuillage. Cependant, compa-

rativement au sel de sodium tous les esters sont beaucoup moins phyto-toxiques en traitement du feuillage.

TABLEAU I.  
*Activité phytocide sur blé en pré-émergence de dérivés  
de l'acide trichloracétique de formule générale CCl<sub>3</sub>—COO—R.*

Nature de R.	% de destruction aux concentrations de (*)		
	0,15 %.	0,30 %.	0,60 %.
Sodium.....	95	100	100
Calcium.....	95	100	100
<i>n</i> -éthyle.....	37	53	100
Iso-propyle.....	30	83	100
<i>n</i> -hexadécyle.....	100	100	100
Cyclohexyle.....	83	100	100
Dinitro-2.4 méthyl-6 phényle.....	47	100	100

(\*) Ces concentrations correspondent à des doses de 2,5, 5 et 10 kg à l'hectare d'équivalent-acide du TCA.

TABLEAU II.  
*Effet, sur la croissance de plantules de blé, des substances de formule générale  
CCl<sub>3</sub>—COO—R. Essais réalisés par arrosage du sol ou immersion instantanée  
du feuillage. (Résultats 15 jours après le traitement.)*

Nature de R.	Concen- trations en % (p/v).	Arrosage du sol.		Immersion du feuillage.	
		Hauteur (*) des plantules (moyenne en cm).	Nombre moyen de talles.	Hauteur (*) des plantules (moyenne en cm).	Nombre moyen de talles.
Lots sans traitements.....	—	33,05	1	33,05	1
Sodium.....	0,04	19,25	2,08	15,71	1,72
	0,08	14,82	2,27	14,52	1,67
	0,16	12,74	2,64	14,08	2
<i>n</i> -butyle.....	0,04	17,13	1,02	34,72	1,02
	0,08	13,56	1,56	35,82	1,05
	0,16	13,38	1,83	19,63	1,09
<i>n</i> -hexadécyle.....	0,04	15,34	2,10	34,08	1,34
	0,08	17,34	2,13	18,66	1,47
	0,16	12,39	2,13	—	1,14
Cyclohexyle.....	0,04	22,01	2,01	36,55	1,74
	0,08	14,33	2,55	23,17	1,91
	0,16	13,53	2,73	17,57	2,47
Dinitro-2.4 méthyl-6 phényle...	0,04	36,47	1,75	39,03	1,74
	0,08	29,22	2,09	32,11	1,32
	0,16	18,65	2,23	16,64	0,75

(\*) Mensuration faite du niveau du sol à l'extrémité de la feuille la plus haute, la plantule étant dressée verticalement.

De plus, l'ester de dinitro-2.4 méthyl-6 phényle est moins actif que les autres lorsqu'il est appliqué aux racines. Tous les dérivés du TCA possèdent une activité physiologique : c'est ainsi qu'ils inhibent la croissance de la plantule (réduction du nombre de feuilles) et induisent la formation d'un nombre plus ou moins grand (fonction de la concentration) de talles dont la croissance n'excède pas quelques centimètres avec fortes concentrations. Les feuilles de ces talles restent engainées et prennent une coloration vert foncé.

*En conclusions*, les alkyl- et aryl-esters de l'acide trichloracétique sont phytotoxiques sur plantules de blé; l'activité n'est cependant jamais supérieure à celle du sel de sodium.

L'absorption a lieu aussi bien par les racines que par le feuillage (encore que cette dernière soit faible pour les esters alkyliques essayés) et détermine des modifications de la croissance qui montrent la nature télétoxique de ces régulateurs de croissance.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1408.

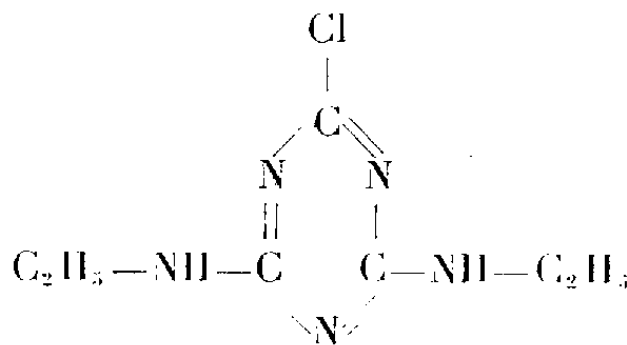
(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 822.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude comparée de la réaction du Maïs et du Blé à la Simazine, substance herbicide*. Note (\*) de M. **WILLY ROTH**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Une expérimentation a été entreprise afin de préciser l'action sélective de la Simazine sur les céréales. L'évolution de la substance dans les jus de presse de Maïs (céréale résistante) et de Blé (céréale sensible) a été suivie par l'analyse chimique. Il résulte des premiers essais réalisés que le jus de presse frais du Maïs peut décomposer la Simazine, alors qu'au contact du jus de presse de Blé la substance ne disparaît pas.

Le Maïs est résistant à la Simazine, substance herbicide (<sup>1</sup>), alors que d'autres céréales comme le Blé sont sensibles à son action; il y a donc là un moyen d'aborder l'étude des propriétés qui fondent l'action phytotoxique ou la résistance des végétaux. La Simazine est un composé du groupe des triazines, (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>).

C'est la 2-chloro-4.6-bis-éthylamino-sym.-triazine de formule



On peut faire l'hypothèse que la résistance élective du Maïs est due à une aptitude que possède cette plante à décomposer la Simazine en corps non phytotoxiques. Le but du présent travail est d'étudier par comparaison le comportement du Maïs et du Blé en présence de cette substance.

*Le processus expérimental* est le suivant :

— Une solution de Simazine de concentration connue (200  $\mu$ g pour 100 ml de solution isotonique au chlorure de sodium) est mélangée avec du jus de presse de plantules de sept jours. Le matériel utilisé est : Maïs variété Wisconsin 255 et Blé variété Nostrano.

— Des analyses sont faites après 15, 39 et 100 h pour la recherche de la Simazine non modifiée dans le mélange. Afin de vérifier si l'activité du jus de presse serait sensible à une élévation de température — du fait de la présence d'une substance agissante thermolabile — le matériel est partagé en deux lots : d'une part le jus de presse est utilisé frais pour le mélange, d'autre part ce jus est mis au contact de la Simazine après chauffage à 80° pendant 2 h.

La méthode utilisée pour l'analyse est celle qu'a proposée R. Delley (1); elle s'est montrée la plus satisfaisante, car elle permet de déceler la Simazine avec une précision de 1  $\mu$ g. Elle comporte :

1° l'extraction en solution dans le chloroforme, de la Simazine non décomposée, après élimination des produits de décomposition éventuels;

2° la réextraction à partir de cette solution, réalisée au moyen d'acide sulfurique 50 %; puis, par chauffage du mélange jusqu'à ébullition, on obtient l'hydrolyse de la Simazine, soit le remplacement du chlore par le groupe OH et formation de la 2-oxy-4.6-bis-éthylamino-sym.-triazine;

3° le cation de cette substance peut être dosé par spectrophotométrie : le maximum d'absorption se situe à 240 m $\mu$ .

En somme, le dosage de la Simazine 2-chloro- est fait par celui de la forme 2-oxy-.

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant qui indique le pour-cent de Simazine décomposée, d'après la quantité évaluée de substance restante dosable.

Durée (h).	% de Simazine décomposée.			
	Maïs.		Blé.	
	Jus frais.	Jus chauffé.	Jus frais.	Jus chauffé.
15.....	55	0	0	0
39.....	82	0	0	0
100.....	97	0	ε	0

Ces résultats montrent que :

— du jus de presse frais de plantules de Maïs est capable de décomposer la Simazine, alors que le jus de presse de Blé est pratiquement sans action;

— l'activité destructrice du jus de Maïs continue avec la durée du mélange, la destruction est presque totale après 100 h;

— les jus de presse chauffés sont inactifs : ils laissent la Simazine non transformée.

Il semble donc que la résistance du Maïs à la Simazine soit due à un système thermolabile (peut-être fermentaire) qui peut transformer cette substance en composés dépourvus d'action biologique.

(<sup>1</sup>) Séance du 26 août 1957.

(<sup>1</sup>) G. BARTLEY, *Agric. Chem.*, 12, 1957, p. 34.

(<sup>2</sup>) A. GAST, E. KNUESLI et H. GYSIN, *Experientia*, XI/3, 1955, p. 107.

(<sup>3</sup>) A. GAST, E. KNUESLI et H. GYSIN, *Experientia*, XII/4, 1956, p. 146.

(<sup>4</sup>) R. DELLEY, *Labor. d'Analyse Geigy*, Bâle (travail non publié).

(*Institut de Botanique de la Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations et réflexions au sujet du biotope du Kololo* [Gilletiodendron glandulosum (Port.) J. Léonard, Césalpiniacées]. Note (\*) de MM. PAUL JAEGER et EUGÈNE LECHNER, présentée par M. Henri Humbert.

Le Kololo est un arbre endémique du Soudan occidental. Son aire de dispersion, à cheval sur le 13<sup>e</sup> L. N., s'inscrit à l'intérieur d'un vaste triangle, dont les sommets, selon les données actuelles, se placent respectivement aux environs de Kita, de Kéniéba et de Bagouko (village situé à environ 60 km au Sud-Est de Kayes). Dans cet immense territoire qui couvre une fraction importante de la région occidentale du plateau mandingue, la plante ne se rencontre toutefois que dans des milieux nettement définis par leur topographie : elle se cantonne aux formations rocheuses des collines et buttes-témoins de ce plateau et tout, au premier abord, fait penser à une saxicole étroitement rivée à son substrat. C'est en effet là, au pied des corniches, au fond de couloirs profonds et étroits, dans de vastes marmites de géants que l'arbre semble rencontrer les conditions optima pour son développement. Ses peuplements purs, fermés, de superficie néanmoins réduite, se présentent sous la forme de taches ou de traînées dont le feuillage dense et vert foncé tranche singulièrement, du moins en saison pluvieuse, sur les tons cendrés des autres formations arborées de la savane soudanaise. L'arbre atteint 10 à 15 m de haut et, avec l'âge, une circonférence de 2 à 2,5 m; l'allure cannelée de son tronc est typique. A proximité de ces stations privilégiées, le Kololo, à la faveur de la moindre fissure rocheuse, s'installe parfois à même la dalle, dans un milieu d'une aridité extrême où il voisine avec des saxicoles typiques comme : *Euphorbia sudanica*, *Gardenia sokotensis*, *Ficus Lecardii*, etc.;

là le *Gilletiodendron* abandonne son port habituel pour se présenter sous une forme buissonnante, arbustive, souvent même rabougrie.

Notre Césalpiniacée est remarquablement outillée pour faire face aux exigences du climat soudanais alternativement sec et humide : pendant la saison sèche la plante se défend en réduisant à un minimum ses pertes hydriques; et ses folioles, persistantes mais redressées verticalement, créent au niveau du sous-bois une luminosité dont l'intensité s'oppose à l'ombre épaisse qui y règne durant la saison pluvieuse. De plus, le *Gilletiodendron glandulosum* surprend par son étonnante fécondité; il fleurit et fructifie abondamment; le pouvoir germinatif de ses graines est pratiquement de 100 % et les plantules font preuve d'une vitalité extraordinaire. Or, en dépit de ces nombreux avantages qui devraient la favoriser dans la lutte pour la vie, la plante s'avère incapable de conquérir de nouveaux espaces; elle semble prisonnière de son biotope rocheux.

Dans le massif de Kita, c'est en effet à titre tout à fait exceptionnel qu'on rencontre l'un ou l'autre individu de Kololo en dehors de son milieu habituel, isolé, au sein de formations forestières banales à *Terminalia macroptera*, *Pterocarpus erinaceus*, *Cordyla africana*, *Butyrospermum Parkii*, *Khaya senegalensis*, *Hexalobus monopetalus*, etc. Mais une observation autrement importante fut faite par l'un de nous (E. L.) dans la région de Dialikébafata à environ 20 km au Nord-Ouest de Kita. Là, les collines peuplées de Kololo dessinent un vaste fer à cheval; la parcelle, longue de 3 à 4 km, large de 30 à 50 m, limitée par ces mouvements du relief, se présente comme une surface plane, sableuse, couverte d'une formation arborée à *Combretum*, *Pterocarpus*, *Lannea*, *Burkea*, *Prosopis*, etc. Cette forêt, après exploitation au profit du Dakar-Niger, fut pendant quelques années consécutives (1946-1948) soustraite à l'action néfaste des feux. En peu de temps, cet espace,ensemencé spontanément par les porte-graines des collines, se transforma en une véritable pépinière à Kololo : les plantules étaient au nombre de plusieurs centaines de milliers ! Mais à partir de 1949, la protection ne s'exerçant plus, toute la population devint la proie des feux de brousse.

Cette observation démontre que le Kololo n'est nullement rivé à son substrat rocheux et que, le cas échéant, il est en état de constituer, en dehors de la montagne, de vastes taches de forêts denses dépourvues de strate herbacée graminéenne.

Si de telles formations arborées ne s'observent plus à l'heure actuelle en savane soudanaise, nous devons incriminer l'action néfaste des feux de brousse. Dès 1939 déjà, Aubréville signala la haute sensibilité de l'arbre à ce facteur destructeur et, au cours de nos essais, nous avons constaté combien est vulnérable la jeune plantule aux folioles criblées de poches sécrétrices à résine. Dans ces conditions, l'arbre ne pouvait se maintenir



dans des régions périodiquement ravagées par les feux; restèrent seules propices à son installation celles qu'un seuil rocheux protégeait efficacement contre ce fléau. Ainsi, se sont constitués, en terrain accidenté, ces îlots où, jusqu'à l'heure actuelle, se sont maintenus les derniers survivants de cette espèce qui jadis a dû constituer des peuplements bien plus étendus. De l'étude qui précède, il ressort qu'il est souvent hasardeux de se prononcer sur les limites territoriales d'une espèce intertropicale sans avoir, au préalable, tenu compte de ce facteur hautement perturbateur qu'est la vague ignée.

(\*) Séance du 26 août 1957.

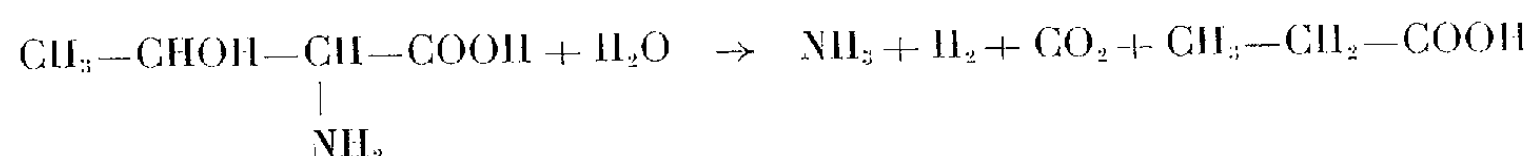
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Fermentation propionique de la L(-)thréonine par une souche de Spherophorus freundii*. Note (\*) de MM. **JEAN GUILLAUME**, **HENRI BEERENS** et **HENRI PETIT**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

*Spherophorus freundii* 165 forme de l'acide propionique à partir de la L-thréonine. L'acide  $\alpha$ -cétobutyrique est un terme de passage de la réaction; il est dégradé quantitativement en acide propionique, hydrogène et gaz carbonique.

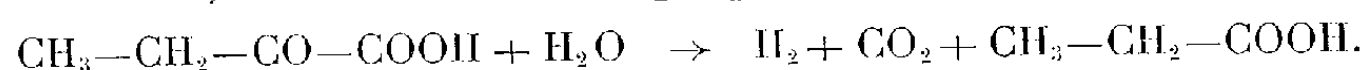
Au cours de nos recherches sur les types fermentaires des bactéries anaérobies (<sup>1</sup>), nous avons remarqué la fréquence de la production d'acide propionique par certaines espèces non sporulées à Gram négatif. L'étude des acides volatils formés dans les cultures sur milieux peptonés, glucosés ou non, a montré que, dans la plupart des cas, la proportion d'acide propionique est plus importante en l'absence de glucides. Il semblait donc que de nombreuses espèces bactériennes anaérobies à Gram négatif, en particulier celles du genre *Spherophorus*, produisaient cet acide à partir de dérivés protidiques. Nous avons voulu préciser le mécanisme de formation de l'acide propionique.

La souche bactérienne utilisée est *Spherophorus freundii* 165. En culture dans des milieux peptonés, ces bactéries dégradent d'une façon constante la totalité de la L-thréonine libre. En milieu synthétique, elles ne donnent d'acide propionique qu'en présence de L-thréonine; la quantité d'acide formée est proportionnelle à la concentration en cet acide aminé. En suspension dans un tampon phosphate en tube scellé sous vide, les bactéries non proliférantes ne produisent à partir de la L-thréonine qu'un seul acide volatil : l'acide propionique. Cet acide n'est formé qu'à partir de la L-thréonine, à l'exclusion de tout autre acide aminé de la série naturelle. Étudiant la cinétique de la réaction par la méthode manométrique sous atmosphère d'azote pur, nous avons constaté qu'il se formait, en quantités

équimoléculaires, de l'hydrogène, du gaz carbonique, de l'ammoniaque et un acide volatil que nous avons identifié à l'acide propionique par la technique de chromatographie de partage sur papier <sup>(2)</sup>. Les dosages de chacun de ces produits de métabolisme nous permettent de proposer la réaction suivante :



Sous certaines conditions expérimentales (cultures vieilles ou exposées à l'air), on trouve des traces d'acide  $\alpha$ -cétobutyrique, caractérisé par sa 2.4-dinitrophénylhydrazone. L'acide  $\alpha$ -cétobutyrique lui-même, employé comme substrat, conduit à l'acide propionique selon le schéma suivant :



*S. freundii* 165 réalise donc les deux réactions successives de désamination non oxydative de la L-thréonine en acide  $\alpha$ -cétobutyrique, déjà signalée par Chargaff <sup>(3)</sup>, et de dégradation de l'acide  $\alpha$ -cétobutyrique formé en acide propionique.

(\*) Séance du 5 août 1957.

<sup>(1)</sup> J. GUILLAUME, H. BEERENS et R. OSTEUX, *Ann. Inst. Pasteur*, **90**, 1956, p. 229.

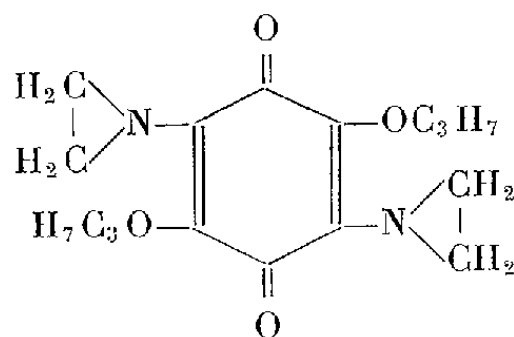
<sup>(2)</sup> J. GUILLAUME et R. OSTEUX, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 501.

<sup>(3)</sup> E. CHARGAFF et D. SERINSON, *J. Biol. Chem.*, **151**, 1943, p. 273.

TOXICOLOGIE. — *Études sur la toxicité d'une nouvelle substance proposée comme agent anticancéreux: la bis-éthylèneimino-2.5 dipropoxy-3.6 benzoquinone-1.4.* Note (\*) de MM. RENÉ TRUHAUT et CLAUDE PAOLETTI <sup>(1)</sup>, présentée par M. René Fabre.

Le composé E 39 exerce un effet dépressur très intense sur la synthèse de l'hémoglobine *in vitro*. L'hyposulfite de sodium et surtout le glutathion suppriment partiellement cet effet.

La connaissance des effets cytotoxiques exercés par de nombreux corps renfermant soit des groupes quinone ou hydroquinone <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>, soit des groupes éthylèneimine <sup>(4)</sup> a conduit à la synthèse de molécules contenant ces deux catégories de groupements. Avec l'une d'entre elles, la bis-éthylèneimino-2.5 dipropoxy-3.6 benzoquinone-1.4 ou E 39,



G. Domagk et coll. <sup>(3)</sup> ont observé de remarquables effets antitumoraux chez l'animal. En clinique humaine, en revanche, les essais thérapeutiques semblent, en général, avoir été assez décevants <sup>(6)</sup>; sauf dans quelques cas particuliers, les cancers humains sont peu sensibles à la nouvelle drogue qui présente, au surplus, une certaine toxicité vis-à-vis de la moelle osseuse.

En vue de préciser cette toxicité, nous avons étudié, suivant des techniques antérieurement décrites <sup>(7)</sup>, les modifications entraînées par l'E 39 sur le pouvoir érythrogénique de cellules de la lignée rouge en survie *in vitro*. Le principe de ces méthodes repose sur l'utilisation par ces cellules de précurseurs marqués de l'hémoglobine :  $^{59}\text{Fe}$  et glycofolle  $\alpha\text{-}^{14}\text{C}$ ; suivant la toxicité des substances expérimentées, la synthèse d'une nouvelle hémoglobine marquée est plus ou moins importante.

Le tableau et les figures 1 et 2 rendent compte de l'effet inhibiteur très marqué de l'E 39 sur les différents métabolismes étudiés. Ainsi, une inhibition de 50 % par rapport aux témoins est notée pour une concentration de 0,1 mM vis-à-vis de l'incorporation du fer dans l'hémine et pour une concentration de 0,2 mM vis-à-vis de la pénétration du fer dans les cellules et de l'incorporation du glycofolle dans la protoporphyrine. Il est intéressant de rappeler que la respiration des cellules de l'adenocarcinome d'Ehrlich, prélevées chez la Souris, est déprimée de 50 % *in vitro* par l'E 39 à des concentrations du même ordre de grandeur (0,08 mM environ) <sup>(8)</sup>.

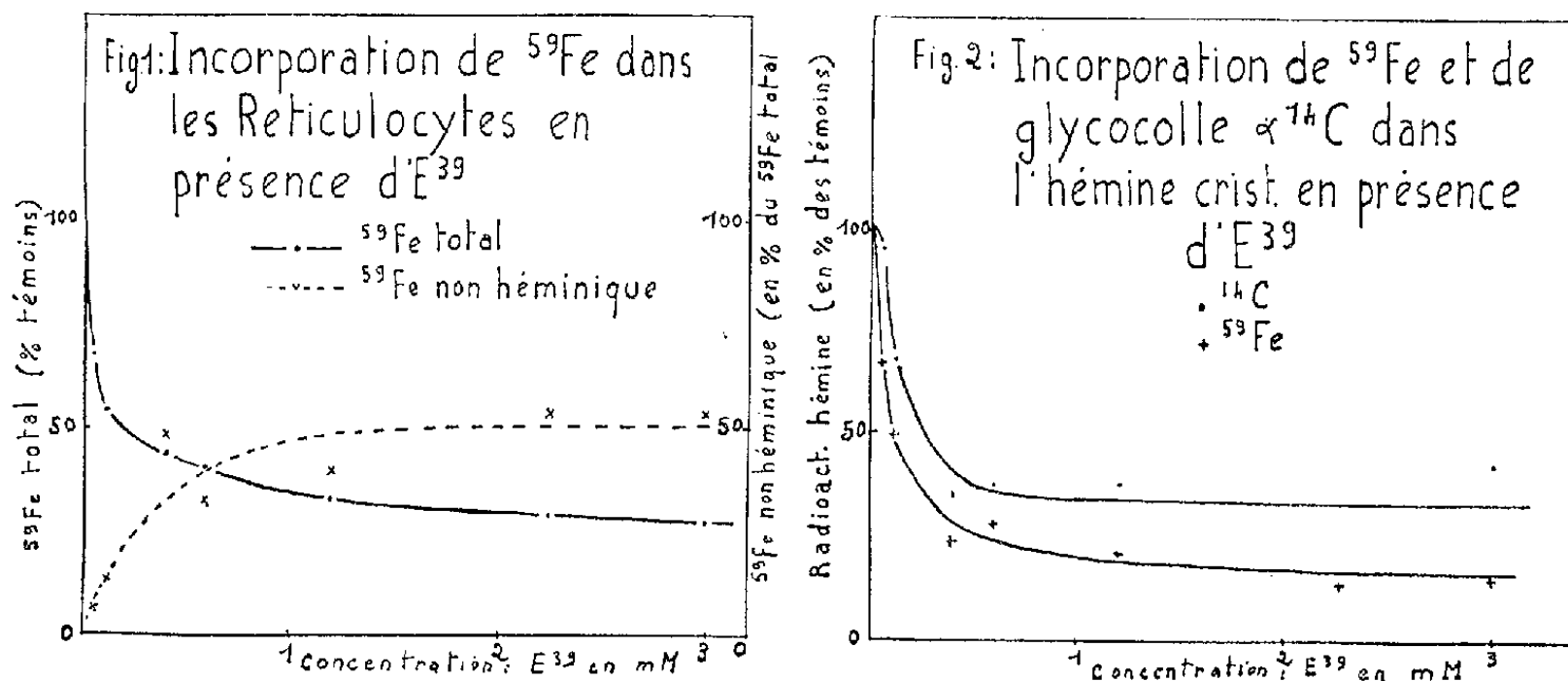
*Action de l'E 39 sur l'incorporation de  $^{59}\text{Fe}$  et sur la synthèse de l'hémoglobine (réticulocytes de lapins saignés).*

C (*) (mM).	Coups-minute dans G. R. ( $^{59}\text{Fe}$ ).	Coups-minute par milligramme d'hémine cristallisée.		Incorporation (%) par rapport aux témoins (en %).			
				$^{59}\text{Fe}$		$^{14}\text{C}$	$^{59}\text{Fe}$
		$^{59}\text{Fe}$ .	$^{14}\text{C}$ .	dans G. R.	dans hémine cristallisée.	dans hémine cristallisée.	non hémique (%).
0...	12 400	266	366	100	100	100	0
0...	11 600	248	369	—	—	—	—
0,06...	8 150	170	347	68,0	66,7	94,6	6,7
0,12...	6 550	127	248	54,6	49,6	67,7	13,7
0,30...	5 250	62,7	128	49,7	23,7	35,0	48,2
0,60...	4 820	73,5	137	40,2	27,9	37,4	32,9
1,20...	3 960	55,0	139	33,0	20,9	38,0	39,4
2,24...	3 480	37,1	103	29,0	14,0	28,2	53,7
2,99...	3 340	40,6	156	27,8	15,2	42,6	53,5

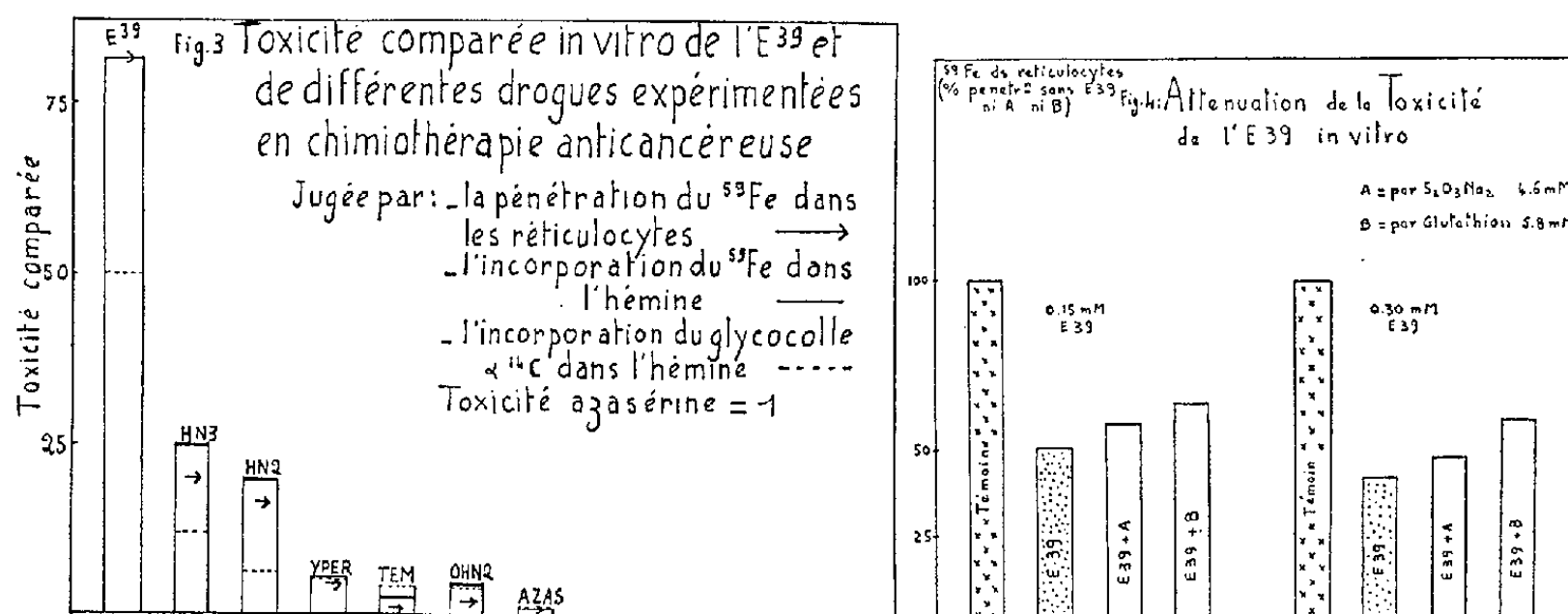
(\*) Les concentrations sont établies en fonction du volume extra-cellulaire. Hématocrite, 28 %; Hémoglobine, 7,50 g %; Réticulocytes, 8,5 %; Fer sérique, 314  $\mu\text{g}$  %; 83 000 c/mn de  $^{59}\text{Fe}$ ; 10  $\mu\text{g}$  de glycofolle  $\alpha\text{-}^{14}\text{C}$  par échantillon.

Nos résultats peuvent être comparés à ceux obtenus dans des conditions identiques avec certaines autres substances proposées ou utilisées en

chimiothérapie anticancéreuse (<sup>7</sup>). La figure 3 exprime une telle comparaison et montre que l'E 39 est beaucoup plus agressif *in vitro* vis-à-vis des cellules érythropoïétiques que les « moutardes » soufrées ou azotées, la triéthylènemélatamine ou l'azasérine.



Par ailleurs, deux substances soufrées, l'hyposulfite de sodium et le glutathion, atténuent, dans une certaine mesure, la toxicité de l'E 39 (fig. 4).



Il est difficile de préciser dans quelle mesure ces données expérimentales peuvent être étendues à la clinique humaine. Néanmoins, ces faits doivent inciter à la plus grande prudence, puisqu'il est prouvé que, dans le cas des « moutardes » azotées, il existe une nette relation entre les effets biochimiques *in vitro* et la toxicité *in vivo* (<sup>9</sup>).

(\*) Séance du 26 août 1957.

(1) Avec l'aide technique de M<sup>lle</sup> R. Nogues.

(2) F. E. LEHMANN, *Verh. Schweiz. Physiol.*, 1942.

(3) F. E. LEHMANN et H. HADORN, *Helv. Physiol. Acta*, 11, 1946, p. 4.

(<sup>1</sup>) R. TRUHAUT, *Presse Médicale*, n° 42, 1955, p. 880-883.

(<sup>2</sup>) *Dtsch. Mediz. Wochenschr.*, 1956, p. 801.

(<sup>3</sup>) *Colloque International sur la chimiothérapie des cancers et des leucémies*, Paris, 3-4 juin 1957.

(<sup>4</sup>) R. TRUHAUT et C. PAOLETTI, *J. Méd. Bordeaux*, 134, 1957, p. 1735.

(<sup>5</sup>) W. REMMELE et W. RICK, *Z. Krebsforsch.*, 61, 1957, p. 449.

(<sup>6</sup>) R. TRUHAUT, C. PAOLETTI et M. BOIRON, *Colloque international sur la chimiothérapie des cancers et des leucémies*, Paris, juin 1957 (à paraître).

(*Institut Gustave Roussy, Laboratoire de Chimiothérapie, Villejuif, et Laboratoire de Toxicologie de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

IMMUNOLOGIE. — *Étude immuno-électrophorétique du sérum de Souris irradiées par des doses létales de rayons X et protégées par des cellules de la moelle osseuse de Rats*. Note de M. **PIERRE GRABAR**, M<sup>lle</sup> **JANINE COURCON**, MM. **PETER L. T. ILBERG**, **JOHN F. LOUTIT** et **JOHN P. MERRILL**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

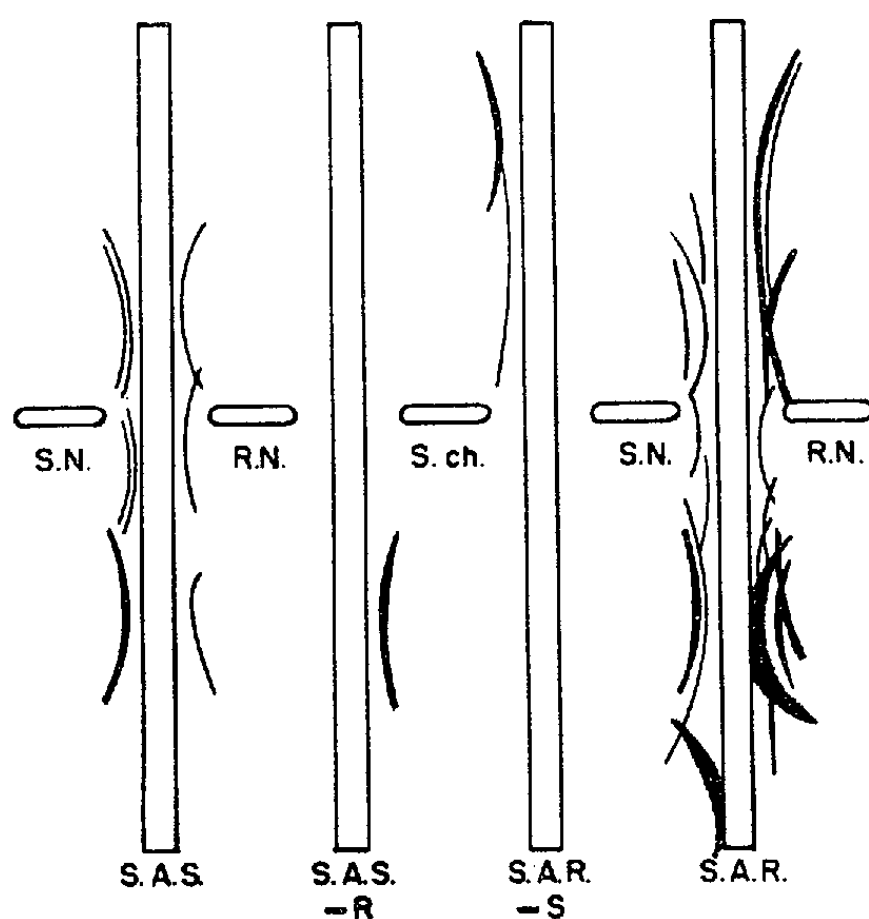
L'analyse immuno-électrophorétique du sérum de Souris-Chimères (irradiées et protégées par de la moelle de Rats) montre que certains constituants, comme la sérumalbumine, possèdent la spécificité d'espèce Souris, tandis que les  $\gamma$ -globulines ont une spécificité Rat; elles sont donc synthétisées par les cellules injectées. Ce fait pourrait expliquer la « maladie secondaire » à laquelle succombent ces animaux.

On sait que des animaux irradiés par des doses létales de rayons X peuvent survivre si on leur injecte des suspensions de cellules de la moelle osseuse. Cependant une partie de ces animaux succombe quelque temps après à une « maladie secondaire » caractéristique dont on ne s'explique pas la raison. L'irradiation détruit les éléments cellulaires participant à la synthèse des anticorps. Ces derniers étant des  $\gamma$ -globulines, on pouvait se demander si chez des Souris irradiées et injectées avec des cellules de Rat, les  $\gamma$ -globulines sériques sont des  $\gamma$ -globulines-Souris ou des  $\gamma$ -globulines-Rat, ce qui expliquerait peut-être la « maladie secondaire ».

Pour étudier cette question, nous nous sommes adressés à l'analyse immuno-électrophorétique (<sup>1</sup>). Des immunosérums anti-sérum de Rat normal (S. A. R.) et anti-sérum de Souris normale (S. A. S.) ont été préparés en injectant des Lapins avec les sérums de ces animaux. Ces immunosérums donnaient des réactions croisées (Souris-Rat) et ont dû être épuisés (sérum de Lapin anti-Rat par du sérum de Souris, et sérum de Lapin anti-Souris par du sérum de Rat) afin de ne donner que des réactions de précipitation spécifiques pour une seule espèce.

L'analyse immuno-électrophorétique (*fig. 1*) des sérums de Souris (S. N.) et de Rats (R. N.) normaux, révélés à l'aide de ces immunosérums convenablement épuisés, a montré que l'immunosérum anti-Souris (S.A.S.-R.)

permettait de mettre en évidence plusieurs constituants du sérum de Souris normale (entre autres la sérumalbumine, plusieurs  $\alpha$  et  $\beta$ -globulines et la  $\gamma$ -globuline, bien que cette dernière assez faiblement), tandis que le sérum anti-Rat (S. A. R.-S.) ne faisait apparaître aucune ligne de précipitation spécifique avec du sérum de Souris. De même, dans l'analyse immuno-électrophorétique du sérum d'un Rat normal, on obtenait plusieurs lignes de précipitation spécifique avec le sérum de Lapin anti-Rat et aucune avec le sérum anti-Souris, ce qui prouvait que l'épuisement des immunsérums avait éliminé toutes les réactions croisées.



Analyses immuno-électrophorétiques de sérums de : Souris normale (S. N.), Rat normal (R. N.) et Souris-Chimère (S. Ch.); développement avec des immunsérums de Lapin : anti-sérum de Souris (S. A. S.); le même épuisé par du sérum de Rat (S. A. S.-R.); anti-sérum de Rat (S. A. R.) et le même épuisé par du sérum de Souris (S. A. R.-S.).

Vingt souris CBA ont été irradiées (950 r) et ont reçu, par voie veineuse, des suspensions de cellules de la moelle osseuse de Rats ( $8 \text{ à } 9,4 \cdot 10^6$  cellules nucléées par souris). Cinq des souris ayant survécu à l'irradiation ont présenté des manifestations sévères de la « maladie secondaire » accompagnée de fortes diarrhées; on les a sacrifiées entre le 25<sup>e</sup> et le 56<sup>e</sup> jours après l'irradiation et leurs sérums ont été analysés individuellement. Onze souris ont survécu plus de 100 jours; des greffes de peau de rats (pratiquées par le Docteur Barnes sur ces animaux) ont réussi dans 10 cas.

D'autre part, dix souris CBA ont reçu, après une irradiation identique, des injections de cellules de la moelle de souris de la même souche. Cinq ont été sacrifiées 56 jours plus tard et le mélange de leurs sérums a été

analysé; l'image obtenue correspond à celle de souris normales. Aucune de ces souris n'a présenté la « maladie secondaire » et les souris restantes sont encore en parfaite santé.

L'analyse des sérums de Souris irradiées et protégées par de la moelle de Rat (S. ch., *fig. 1*) montre que leur sérumalbumine réagit avec le sérum de Lapin anti-Souris, tandis que leur  $\gamma$ -globuline (et peut-être la  $\beta_2$ -globuline) ne réagit qu'avec le sérum de Lapin anti-Rat. De plus, leur  $\gamma$ -globuline possède une mobilité électrophorétique identique à celle qu'on observe chez le Rat normal (plus lente que celle que nous observons dans le sérum de Souris normales). Il s'ensuit que chez ces Souris-Chimères, certains constituants du sérum sont bien synthétisés par des cellules de la Souris qui n'ont pas été détruites par l'irradiation. C'est le cas de la sérumalbumine, dont on admet que la synthèse s'effectue dans le foie. Par contre, la  $\gamma$ -globuline de ces Souris a été certainement synthétisée par des cellules de Rat qui continuent à vivre dans leur organisme.

Nos résultats permettent d'envisager une explication de la « maladie secondaire » à laquelle succombaient les Souris-Chimères dont nous avons analysé le sérum. En effet, puisque les cellules de Rat, hébergées par l'organisme des Souris, synthétisent des  $\gamma$ -globulines, elles peuvent aussi fabriquer des anticorps anti-Souris. La « maladie secondaire » et la mort de ces animaux pourraient ainsi être dues à des réactions immunologiques des cellules greffées envers leur hôte. De plus, il n'est pas impossible que des chaînons du mécanisme normal de défense de la Souris-Chimère contre des microorganismes même saprophytes, soient modifiés ou affaiblis, comme suite à l'hétérogrefe.

(<sup>1</sup>) P. GRABAR et C. A. WILLIAMS, *Bioch. Bioph. Acta*, 17, 1955, p. 67-74.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.



# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 SEPTEMBRE 1957.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

## CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la réunion du IX<sup>e</sup> CONGRÈS INTERNATIONAL DE BOTANIQUE, qui aura lieu à Montréal du 19 au 29 août 1959.

M. le PRÉSIDENT signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen.* 5 et 7 Folge et Folge 4 a et 6. *Geisteswissenschaften.*

2° Accademia Nazionale dei Lincei. *I Modelli nella tecnica. Atti del Convegno di Venezia 1-4 ottobre 1955.* Vol. I et II.

3° Université de Paris. *Les Conférences du Palais de la Découverte.* Série A, n<sup>os</sup> 228 et 229; Série D, n<sup>o</sup> 49.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Transformations analytiques d'une variété kählérienne et holonomie.* Note de M. ANDRÉ LICHNEROWICZ, transmise par M. Joseph Pérès.

Sur toute variété kählérienne compacte  $V_{2n}$ , le tenseur  $D_i \xi_j$  associé à une transformation infinitésimale (t. i.) analytique  $\xi$  appartient à un sous-espace déduit simplement de l'algèbre d'holonomie. Dans le cas où  $b_1(V_{2n})$  ou  $\chi(V_{2n}) \neq 0$ , construction de l'algèbre des t. i. analytiques au moyen d'une équation dont l'inconnue est un scalaire complexe.

1. Sur une variété kählérienne compacte  $V_{2n}$ , soit  $\xi$  une 1-forme définissant une t. i. analytique. On sait que si  $H\xi$  est la partie harmonique de la 1-forme  $\xi$  <sup>(1)</sup>,  $\xi^\lambda (H\xi)_\lambda = \text{const.}$  ( $\lambda, \dots$ , tout indice grec  $= 1, \dots, n$ ). Si la caractéristique d'Euler-Poincaré de  $V_{2n}$  est  $\neq 0$ ,  $\xi$  s'annule en un point au moins et  $\xi^\lambda (H\xi)_\lambda = 0$ . Il en résulte que le produit scalaire global  $\langle \xi, H\xi \rangle$  est nul et que  $\xi$  peut se mettre sous la forme

(1) 
$$\xi = d\varphi + M d\psi$$



où  $\varphi$  et  $\psi$  sont des fonctions à valeurs réelles et où  $M$  est l'opérateur sur les 1-formes défini par la structure complexe.

Rappelons que, pour toute 1-forme  $\alpha$ ,

$$(2) \quad \langle \Delta\alpha - Q\alpha, \alpha \rangle = 4 \langle a(\alpha), a(\alpha) \rangle,$$

où  $Q$  est le double de l'opérateur associé au tenseur de Ricci et où  $a(\alpha) = 0$  si et seulement si  $\alpha$  définit une t. i. analytique. A toute 1-forme  $\xi$  définissant une t. i. analytique, associons la fonction à valeurs complexes  $\chi = \varphi + \sqrt{-1}\psi$ , définie à une constante additive près. De  $\Delta\xi - Q\xi = 0$  et de la relation correspondante pour  $M\xi$ , on déduit par multiplication par  $\partial$  et combinaison linéaire que  $\chi$  est solution de l'équation

$$(3) \quad \Delta\Delta\chi = \partial Q(E - iM) d\chi.$$

Inversement si  $\chi = \varphi + \sqrt{-1}\psi$  est solution de (3), la 1-forme  $\xi$  qui lui correspond par (1) est telle que  $\Delta\xi - Q\xi$  et son image par  $M$  soient cofermées; ainsi

$$\langle \Delta\xi - Q\xi, d\varphi + M d\psi \rangle = \langle \Delta\xi - Q\xi, \xi \rangle = 0$$

et d'après (2),  $\xi$  définit une t. i. analytique. On peut établir ainsi :

**THÉORÈME.** — *Sur une variété kählérienne compacte  $V_{2n}$  pour laquelle  $b_1(V_{2n}) = 0$  ou  $\chi(V_{2n}) \neq 0$ , il existe un isomorphisme entre l'algèbre du plus grand groupe connexe  $\mathcal{A}_0(V_{2n})$  de transformations analytiques et une algèbre de Lie définie sur l'espace des solutions (à valeurs complexes) de l'équation (3) qui satisfait à la condition <sup>(2)</sup>*

$$(4) \quad \int_{V_{2n}} \chi d\tau = 0.$$

A toute solution  $\chi = \varphi + \sqrt{-1}\psi$  correspond une t. i. analytique  $\xi = \varphi + M d\psi$  et inversement. Le crochet de deux solutions  $\chi_1$  et  $\chi_2$  satisfaisant à (4) peut être défini par

$$[\chi_1, \chi_2] = \sqrt{-1} i(F) d\chi_1 \wedge d\chi_2,$$

où  $F$  est la 2-forme fondamentale de la variété.

Les solutions imaginaires pures correspondent aux isométries infinitésimales. Le plus grand groupe connexe  $I_0(V_{2n})$  d'isométries opère naturellement sur le système des fonctions  $\chi$  par la restriction à  $I_0(V_{2n})$  de la représentation adjointe de  $\mathcal{A}_0(V_{2n})$ . Si  $R = \text{const.}$ , à (3) peut être substitué  $\Delta\Delta\chi = \partial Q d\chi$ .

2. Soit  $V_{2n}$  une variété kählérienne compacte,  $E_x$  l'espace des tenseurs covariants réels de type  $(1, 1)$  <sup>(3)</sup> au point  $x$  de  $V_{2n}$ . Nous désignerons par  $J$  l'opérateur défini sur  $E_x$  par

$$\partial : t_{ij} \rightarrow t_{ir} F_j^r.$$

Si  $t_{ij} \in E_x$  est antisymétrique, son image par  $J$  est symétrique et inversement.

Soit  $\underline{\sigma}_x$  l'algèbre d'holonomie en  $x$  de  $V_{2n}$ ; chaque élément de cette algèbre peut être identifié à une 2-forme en  $x$  de type  $(1, 1)$ . Sur l'espace vectoriel

$$S_x = \underline{\sigma}_x + J \underline{\sigma}_x,$$

l'opérateur  $J$  définit une structure complexe. Si, pour tout  $x$  d'un voisinage  $U$ ,  $s_{ij}(x)$  définit un élément de  $\underline{\sigma}_x$ , il en est de même de  $\varphi^k D_k s_{ij}$ , où  $\varphi^k$  désigne un champ local de vecteurs et  $D_k$  l'opérateur de dérivation covariante de la connexion kählérienne. Par suite si, pour tout  $x \in U$ ,  $u_{ij}(x) \in S_x$  on a

$$(5) \quad \varphi^k D_k u_{ij} \in S_x.$$

Sur  $E_x$  introduisons le produit scalaire  $(u(x), \varphi(x)) = (1/2) u_{ij} \varphi^{ij}$  qui est invariant par  $J$ . Si  $B_x$  est l'orthosupplément de  $\underline{\sigma}_x$  dans l'espace des 2-formes de type  $(1, 1)$

$$C_x = B_x + J B_x$$

est l'orthosupplément de  $S_x$  dans  $E_x$ . Si, pour tout  $x \in U$ ,  $c_{ij}(x) \in C_x$ , on voit par différentiation de  $(u(x), c(x)) = 0$  ( $u(x) \in S_x$ ) que

$$(6) \quad \varphi^k D_k c_{ij} \in C_x.$$

De (5) et (6) on déduit que les tenseurs  $(\varphi^{v*} D_{v*} u_{\lambda\mu*}, \varphi^v D_v u_{\lambda* \mu*})$  et  $(\varphi^{v*} D_{v*} c_{\lambda\mu*}, \varphi^v D_v c_{\lambda\mu*})$  appartiennent respectivement à  $S_x$  et  $C_x$ . Si  $\xi$  définit une t. i. analytique, posons

$$D_i \xi_j = u_{ij} + c_{ij} \quad [u_{ij}(x) \in S_x, c_{ij}(x) \in C_x].$$

On a

$$(7) \quad \varphi^{v*} D_{v*} D_{\lambda*} \xi_{\mu*} = \varphi^{v*} D_{v*} u_{\lambda\mu*} + \varphi^{v*} D_{v*} c_{\lambda\mu*}.$$

Or il résulte de l'identité de Ricci :

$$\varphi^{v*} D_{v*} D_{\lambda*} \xi_{\mu*} = R_{\lambda\mu*} \varphi^{v*} \xi^{\rho} \varphi^{\rho}$$

et le premier membre de (7) définit un élément de  $S_x$ . On en déduit  $D_{v*} c_{\lambda\mu*} = 0$  et en particulier  $D_i c^{ij} = 0$ . A la 1-forme  $\xi$ , associons la 1-forme  $\lambda$  définie par

$$\lambda_i = c_{ij} \xi^j.$$

On a

$$\delta \lambda = - c^{ij} D_i \xi_j = - c^{ij} c_{ij} \leq 0.$$

Par intégration sur  $V_{2n}$  il vient  $c_{ij} = 0$ .

THÉOREME. — *Étant donné, sur une variété kählérienne compacte  $V_{2n}$ , une 1-forme  $\xi$  définissant une t. i. analytique, le tenseur réel  $D_i \xi_j$  de type  $(1, 1)$  appartient, en chaque point  $x$  de  $V_{2n}$ , à l'espace*

$$S_x = \sigma_x + J \sigma_x,$$

où  $\sigma_x$  désigne l'algèbre d'holonomie en  $x$ .

Si  $\xi = \eta + \zeta$  ( $\partial\eta = 0$ ,  $d\zeta = 0$ ), les tenseurs  $(D_i \eta_{\mu*}, D_{\lambda*} \eta_{\mu})$  et  $(D_i \zeta_{\mu*}, D_{\mu*} \zeta_i)$  appartiennent respectivement à  $\underline{\sigma}_x$  et  $J \underline{\sigma}_x$ . Si  $V_{2n}$  est réductible, on a

**COROLLAIRE.** — *Le plus grand groupe connexe de transformations analytiques d'une variété kählérienne compacte  $V_{2n}$  respecte le multifeuilletage canonique de  $V_{2n}$  défini par la réductibilité.*

Ce corollaire se déduit aussi aisément d'un résultat de Blanchard.

(<sup>1</sup>) Si la courbure  $R = \text{const.}$ ,  $H\xi$  est à dérivée covariante nulle.

(<sup>2</sup>)  $d\tau$  est l'élément de volume de  $V_{2n}$ .

(<sup>3</sup>) Les tenseurs envisagés ici sont réels;  $i, j$ , tout indice latin  $= 1, 2, \dots, 2n$ .

**MÉCANIQUE ONDULATOIRE.** — *Remarques sur la PCT-invariance de Schwinger (<sup>1</sup>), Lüders (<sup>2</sup>) et Pauli (<sup>3</sup>).* Note de M. **OLIVIER COSTA DE BEAUREGARD**, transmise par M. Louis de Broglie.

Expression du théorème dans un langage plus géométrique. Un théorème de bilan détaillé pour le cas non P-invariant, qui pourrait être confronté à l'expérience.

1. Nous nous proposons de reformuler le théorème de la PCT-invariance (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>), dans un langage différent de celui de la généralité des auteurs, plus géométrique, et qui nous semble jeter beaucoup de lumière sur l'ensemble du problème.

Afin d'écarter tout malentendu, nous désignerons nos opérations par des lettres de ronde. Définissons :

$\mathfrak{P}$ , retournement des trois axes de l'espace, ou changement de signe des trois opérateurs  $\partial^u$  ou  $k^u$  ( $u = 1, 2, 3$ );

$\mathfrak{T}$ , retournement de l'axe de temps, ou changement de signe de l'opérateur  $\partial^4$  ou  $k^4$ ;

$\mathfrak{M}$ , « conjugaison de masse », ou changement de signe de la fréquence propre  $\varkappa$ ;

$\mathfrak{C}$ , passage aux nombres complexes conjugués et aux opérateurs adjoints.

Nous posons en principe que le rôle (indispensable) de l'opération  $\mathfrak{C}$  n'est que subordonné, et que les rôles essentiels, ayant des contenus significatifs, sont ceux des trois opérations  $\mathfrak{P}$ ,  $\mathfrak{T}$ ,  $\mathfrak{M}$ .

Étant linéaire et homogène en les quatre  $\partial^\lambda$  ( $\lambda = 1, 2, 3, 4$ ) et en  $\varkappa$ , l'équation de la particule à spin est  $\mathfrak{PTM}$ -invariante. Il revient au même de dire que les opérations  $\mathfrak{PT}$  et  $\mathfrak{M}$  sont équivalentes lorsque  $\varkappa \neq 0$ ;  $\mathfrak{PT}$  seul conserve un sens lorsque  $\varkappa = 0$ .

Dans le 4-espace des fréquences, l'opération  $\mathfrak{PT}$  ou  $\mathfrak{M}$  (accompagnée d'une substitution adéquate sur le  $\psi$  :  $\psi = \gamma_s \psi'$ ,  $\bar{\psi} = -\bar{\psi}' \gamma_s$  en théorie de Dirac) représente l'échange classique de la particule et de l'antiparticule selon Dirac et Feynman (<sup>4</sup>). Il est donc possible, en se limitant essentiellement aux sommes

*d'ondes planes à énergie positive, de définir en toute généralité l'échange entre ondes homologues de particule et d'antiparticule par l'opération  $\mathcal{ET}$  ou  $\mathcal{M}$ ; cette notion acquiert ainsi un sens très clair également dans l'espace-temps.*

Toutes les théories de particules à spin jusqu'ici proposées [sauf celle du neutrino à deux composantes <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>, <sup>(7)</sup>, <sup>(8)</sup>] sont  $\mathcal{E}$ -invariantes : ceci provient de ce que la matrice  $\beta$  telle que  $\bar{\psi} = \psi^\dagger \beta$  (au rôle essentiel dans la définition du 4-courant conservatif) commute avec  $a_4$  et anticommute avec les trois  $a_u$  ( $a_u$ , matrices de spin). Mais la forme de théorie des particules à spin de R. Potier <sup>(9)</sup>, K. J. Le Couteur <sup>(10)</sup> et H. J. Bhabha <sup>(11)</sup> permet la construction d'équations non  $\mathcal{E}$ -invariantes (incluant en particulier le neutrino à deux composantes) et admettant un 4-courant conservatif (communication orale de R. Potier). Il suit de ce qui précède que *ces équations, ainsi que leurs solutions  $\psi$ , seront  $\mathcal{ETM}$ -invariantes tout en n'étant ni  $\mathcal{E}$ -, ni  $\mathcal{T}$ -, ni  $\mathcal{M}$ -invariantes.*

*Deux états homologues particule et antiparticule associés par l'opération  $\mathcal{ET}$  seront entre eux dans le rapport de symétrie droite-gauche ( $\mathcal{E}$ -association : c'est la « PC-invariance » des auteurs) et, en outre, dans le même rapport de symétrie que deux transitions réciproques ( $\mathcal{T}$ -association : l'on retrouve ainsi le fait que l'opérateur émetteur de la particule est aussi l'opérateur absorbeur de l'antiparticule, et vice versa).*

Concluons ceci en remarquant que trois interactions fortes entre l'espace-temps et son contenu matériel sont actuellement connues : équations d'Einstein de la Relativité générale, incertitudes de Heisenberg, échange particule-antiparticule par retournement des quatre axes.

2. Les expressions des amplitudes de transition de Feynman jouissent manifestement des mêmes variances que l'opérateur de l'équation d'ondes. Il suit de là que *les probabilités de transition sont essentiellement  $\mathcal{ETM}$ -invariantes, même si elles ne sont ni  $\mathcal{E}$ -, ni  $\mathcal{T}$ -, ni  $\mathcal{M}$ -invariantes.* Cette conclusion est atteinte même si l'hamiltonien d'interaction de Schwinger ne contient que des termes scalaires vrais, ce qui assure alors le respect strict du principe de l'invariance des lois physiques par rapport au référentiel.

Cette importante loi de la  $\mathcal{ETM}$ -invariance des probabilités de transition a deux interprétations physiques différentes, suivant qu'on considère la  $\mathcal{ET}$ -transformation comme le retournement des quatre axes d'un espace-temps au contenu inchangé, ou comme une 4-symétrie dans un système d'axes inchangé. En tout état de cause, l'opération  $\mathcal{ETM}$  changeant deux fois les signes des énergies *ne permute pas* les états particule et antiparticule. Rappelons aussi la relation  $zu^\lambda = \pm k^\lambda$  valable pour les ondes planes, où  $u^\lambda$  désigne la 4-vitesse, et où le signe est le même que celui de l'énergie : les signes des  $k^\lambda/z$ , et par conséquent ceux des quatre  $u^\lambda$ , restent inchangés par l'opération  $\mathcal{ETM}$ .

3. La première interprétation indiquée pour l'opération  $\mathcal{ETM}$  est un simple changement d'appellation et de vision des choses. Il suit de ce qu'on

vient de dire que l'opération  $\mathcal{ETM}$  retourne ici les 4-vitesses : nous explorons donc à présent la quatrième dimension « à reculons ».

*La première interprétation de la  $\mathcal{ETM}$ -invariance est donc un théorème de l'équiprobabilité en prédiction et en rétrodiction d'une même transition.*

4. La seconde interprétation de la  $\mathcal{ETM}$ -invariance s'apparente étroitement à ce qui fut dit vers la fin du paragraphe 1 ; mais, l'opération  $\mathcal{M}$  étant ici associée à l'opération  $\mathcal{ET}$ , il n'y aura pas d'échange particules-anti-particules.

Étant  $\mathcal{E}$ -associées, les deux transitions considérées sont réciproques, en ce sens que les particules entrantes deviennent sortantes, et *vice versa*. Étant  $\mathcal{T}$ -associées, elles ont entre elles la symétrie droite-gauche. S'il s'agissait de la projection d'une bande cinématographique, on dirait qu'elle a été retournée face pour face, qu'elle est déroulée à reculons, mais qu'elle continue de représenter une scène du monde « matériel » (et non « antimatériel »).

*La seconde interprétation de la  $\mathcal{ETM}$ -invariance est donc un « théorème de bilan détaillé » impliquant une symétrie-miroir dans l'espace ordinaire, mais pas d'échange particules-antiparticules.*

Cette loi devrait pouvoir être assez facilement confrontée à l'expérience, par exemple au moyen des deux transitions réciproques bien connues

$$\bar{\nu} + p \rightleftharpoons e^+ + n.$$

5. *En résumé*, les problèmes nouveaux de la non- $\mathcal{T}$ -invariance et de la  $\mathcal{ETM}$ -invariance soulevés par Lee et Yang manifestent physiquement des conséquences du caractère basiquement spinoriel des fonctions d'onde.

(<sup>1</sup>) J. SCHWINGER, *Phys. Rev.*, **82**, 1951, p. 914.

(<sup>2</sup>) G. LÜDERS, *Det. Kong. Dansk. Vid.*, **28**, n° 5, 1954.

(<sup>3</sup>) W. PAULI, in *Niels Bohr and the development of physics*, Londres, 1955, p. 30.

(<sup>4</sup>) J. Mac Lennan (*Phys. Rev.*, **106**, 1957, p. 821) a insisté sur l'importance physique de cette définition classique.

(<sup>5</sup>) W. PAULI, *Handb. Phys.*, **24**, 1933, p. 226.

(<sup>6</sup>) T. D. LEE et C. N. YANG, *Phys. Rev.*, **105**, 1957, p. 1671.

(<sup>7</sup>) A. SALAM (sous presse).

(<sup>8</sup>) L. LANDAU, *Nuclear Physics* (sous presse).

(<sup>9</sup>) R. POTIER, *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 638, 855 et 1076; **223**, 1946, p. 651; **224**, 1947, p. 1146; **228**, 1949, p. 656; **232**, 1951, p. 1538, 1647 et 1736.

(<sup>10</sup>) *Proc. Roy. Soc.*, A **202**, 1950, p. 284 et 395.

(<sup>11</sup>) *Rev. Mod. Phys.*, **21**, 1949, p. 451.

RELATIVITÉ. — *Le tenseur impulsion-énergie en relativité variationnelle.*

Note (\*) de M. JEAN-MARIE SOURIAU, transmise par M. Joseph Pérès.

Le schéma variationnel que nous avons proposé pour la Physique relativiste (<sup>1</sup>) permet d'établir des équations générales de conservation. Celles-ci conduisent à définir, au moyen de la présence, le tenseur impulsion-énergie de chaque phénomène physique.

Les notations sont celles de (1).

Considérons un phénomène physique, repéré par les variables d'état  $z^\alpha$ , et désignons par  $L$  sa présence; puisque c'est une fonction des  $z^\alpha$ ,  $\partial_j z^\alpha$  et  $g_{jk}$ , il existe des quantités  $a^{jk}$ ,  $b_\alpha^j$ ,  $c_\alpha$ , fonctions des mêmes variables, telles que

$$(2) \quad \delta L \equiv a^{jk} \delta g_{jk} + b_\alpha^j \delta \partial_j z^\alpha + c_\alpha \delta z^\alpha, \quad a^{jk} = a^{kj};$$

l'invariance de  $L$  montre que les  $a^{jk}$  sont les composantes d'un tenseur visiblement symétrique.

Si l'on pose  $u = \sqrt{|\det(g_{jk})|}$ , les équations aux variations correspondant aux variables  $z^\alpha$  s'écrivent (puisque les  $z^\alpha$  n'interviennent pas dans l'expression de la présence des autres phénomènes)

$$(3) \quad u c_\alpha = \partial_j (u b_\alpha^j).$$

Pour tenir compte de l'invariance de  $L$  dans les changements arbitraires de coordonnées, on va considérer un changement de variables dépendant du paramètre  $\varepsilon$ , et faire des développements limités par rapport à  $\varepsilon$  :

$$\begin{aligned} x^j &\rightarrow x^j + \varepsilon \xi_j + \dots, \\ z^\alpha &\rightarrow z^\alpha + \varepsilon \zeta^\alpha + \dots, \\ g_{jk} &\rightarrow g_{jk} + \varepsilon \gamma_{jk} + \dots, \\ \partial_j z^\alpha &\rightarrow \partial_j z^\alpha + \varepsilon \mu_j^\alpha + \dots, \\ L &\rightarrow L \end{aligned}$$

Les composantes  $\xi^j$  sont arbitraires; quelle que soit la formule de transformation des  $z^\alpha$ , on trouve

$$\begin{aligned} \gamma_{jk} &= -g_{km} \partial_j \xi^m - g_{jm} \partial_k \xi^m, \\ \mu_j^\alpha &= \partial_j \zeta^\alpha - \partial_k z^\alpha \partial_j \xi^k; \end{aligned}$$

en portant ces expressions dans la formule

$$a^{jk} \gamma_{jk} + b_\alpha^j \mu_j^\alpha + c_\alpha \zeta^\alpha = 0$$

qui résulte de l'invariance de  $L$ , et en remplaçant  $c_\alpha$  par sa valeur tirée de (3), il vient

$$\xi^m \partial_j (2u a^{jk} g_{km} + u b_\alpha^j \partial_m z^\alpha) = \partial_j (2u a^{jk} g_{km} \xi^m + u b_\alpha^j \partial_m z^\alpha \xi^m - u b_\alpha^j \zeta^\alpha),$$

d'où, par intégration sur un ouvert au bord duquel  $\xi^m$  et  $\zeta^\alpha$  sont nuls, et puisque les  $\xi^m$  sont arbitraires à l'intérieur :

$$\partial_j (2u a^{jk} g_{km} + u b_\alpha^j \partial_m z^\alpha) = 0$$

ou encore, compte tenu de (2) et (3) :

$$\partial_j (2u a^{jk} g_{km}) - u a^{jk} \partial_m g_{jk} + u \partial_m L = 0;$$

d'où, en changeant de notations, le théorème de conservation :

*Le tenseur symétrique de composantes*

$$E^{jk} = a^{jk} + \frac{1}{2} L g^{jk} \quad [\text{voir (2)}]$$

que nous appellerons tenseur impulsion-énergie du phénomène considéré, vérifie les identités  $\nabla_j E_m^j = 0$  ( $m = 1, 2, 3, 4$ ).

Donnons trois exemples :

*a. Gravitation.* — L'expression  $[1/(4\pi k)]g^{ij}R_{ij}$  de la présence [voir<sup>(1)</sup>] donne le tenseur impulsion-énergie  $E^{ij} = -[1/(4\pi k)]S^{ij}$ , avec  $S^{ij} = R^{ij} - (1/2)g^{ij}R^{lm}g_{lm}$ ; le théorème fournit alors la formule classique  $\nabla_i S^{ij} = 0$ , que l'on déduit habituellement des identités de Bianchi.

*b. Lumière.* — En décrivant le champ électromagnétique par le potentiel quadrivecteur  $p_j$ , et en adoptant la présence

$$\frac{1}{2}g^{jk}g^{lm}[\partial_j p_l - \partial_l p_j][\partial_k p_m - \partial_m p_k]$$

qui conduit bien aux équations de Maxwell, on trouve effectivement le tenseur impulsion-énergie de Maxwell-Poyntig.

*c. Fluides parfaits.* — Avec la présence indiquée dans <sup>(1)</sup>, on obtient le tenseur-impulsion-énergie de Synge-Lichnerowicz; l'équation de conservation est ici équivalente à l'équation aux variations (3), alors qu'elle n'en est en général qu'une conséquence.

*Remarque.* — Si l'on donne une variation aux  $g_{jk}$  seulement (et non aux variables d'état), on trouve immédiatement la formule

$$\delta(uL) = uE^{jk}\delta g_{jk} = -uE_{jk}\delta g^{jk};$$

l'équation aux variations par rapport aux  $g_{jk}$  peut donc s'énoncer comme suit : *La somme des tenseurs impulsion-énergie des phénomènes concomitants est nulle*; compte tenu de l'impulsion-énergie de la gravitation, indiquée plus haut, elle fournit donc l'équation d'Einstein sous sa forme la plus générale.

(\*) Séance du 2 septembre 1957.

(1) J. M. SOURIAU, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2779.

SPECTROSCOPIE. — *Profil spectral et causes d'élargissement de quelques radiations hautement monochromatiques du krypton 86.* Note de MM. JEAN TERRIEN, JEAN HAMON et TOSHIRO MASUI, présentée par M. André Danjon.

La radiation orangée  $2p_{10} - 5d_3$  de l'isotope 86 du krypton peut être produite avec une intensité, une finesse, une symétrie spectrale et une absence presque totale de perturbation qui la désignent comme la plus apte actuellement à constituer l'étalon fondamental de longueur.

Les radiations du krypton 86 ont été étudiées au Bureau International des Poids et Mesures par les mêmes méthodes que les radiations du mercure 198<sup>(1)</sup>.

Elles étaient émises par une décharge dans le gaz pur avec cathode émissive, le tube étant immergé dans de l'azote liquide refroidi par évaporation au point triple  $63^{\circ}$  K, et observé en bout. Les expériences préliminaires de 1956 avaient montré que deux radiations se distinguaient par leur finesse et la petitesse de l'autoabsorption; nous les désignerons par Ko 1 ( $0,6056 \mu$ ) et K<sub>jv</sub> ( $0,5649 \mu$ ). Plusieurs raies du proche infrarouge sont plus fines et interfèrent suffisamment à la différence de marche de 1 m, mais nous avons ajourné leur étude car elles sont autoabsorbables et devraient être produites par des lampes à capillaire plus court.

Le profil spectral de Ko 1 et de K<sub>jv</sub>, obtenu à l'étalon Perot-Fabry, est symétrique à la précision des mesures, et assimilable à un profil d'effet Doppler-Fizeau, sauf aux pieds où subsiste un excès de lumière dont les causes pouvaient être multiples. Les largeurs à mi-intensité étaient  $0,013$  et  $0,015 \text{ cm}^{-1}$ , compte tenu de l'élargissement instrumental estimé.

Pour obtenir des renseignements plus complets sur le profil de la radiation Ko 1, la plus fine des deux, nous avons mesuré, avec une précision de l'ordre de 1 %, la visibilité V des interférences à deux ondes en fonction de la différence de marche D. Dans une Note précédente <sup>(1)</sup>, nous avons montré que l'on peut distinguer la largeur  $\delta_1$  qui serait due à l'effet Doppler seul, et la largeur  $\delta_2$  qui serait due aux causes de perturbations produisant un profil de la forme  $(1 + 4\nu^2/\delta_2^2)^{-1}$  : sur le graphique rectiligne  $f(D) = D^{-1} \log V$ , l'ordonnée à l'origine fait connaître  $\delta_2$  et la pente  $\delta_1$ . Cette méthode d'étude, qui convenait bien dans le cas des radiations du mercure 198 excité dans une atmosphère d'argon à la pression de 1 mm Hg, semble moins bien adaptée dans le cas des radiations d'une lampe contenant du krypton pur à la pression de  $0,03 \text{ mm Hg}$ , car la plus grande densité des ions provoque, par effet Stark, une déformation du profil. Cet effet Stark interatomique s'accompagne d'un changement de la longueur d'onde <sup>(2)</sup>, que nous avons mesuré pour des densités de courant faibles comprises entre  $0,4$  et  $12,5 \text{ mA/mm}^2$ ; entre ces limites extrêmes, l'accroissement relatif de longueur d'onde est  $7 \cdot 10^{-9} \pm 3 \cdot 10^{-9}$ , presque à la limite de précision des mesures.

Malgré l'effet Stark, une variation linéaire de  $D^{-1} \log V$  en fonction de D existe encore, comme le montre le tableau I où sont confrontées les visibilité observées, et les visibilité calculées avec  $\delta_1 = 0,0112 \text{ cm}^{-1}$  et  $\delta_2 = 0,0013 \text{ cm}^{-1}$ , lorsque le courant de décharge est  $3 \text{ mA}$  ( $0,4 \text{ mA/mm}^2$ ), ou calculées avec  $\delta_1 = 0,0136 \text{ cm}^{-1}$  et  $\delta_2 = 0,0016 \text{ cm}^{-1}$ , lorsque ce courant est  $30 \text{ mA}$  ( $4,3 \text{ mA/mm}^2$ ).

TABLEAU I.

	3 mA.				30 mA.			
D (cm).....	5.	10.	30.	50.	5.	10.	30.	50.
V observé.....	0,964	0,911	0,603	0,261	0,960	0,882	0,493	0,147
V calculé.....	0,969	0,919	0,594	0,269	0,958	0,889	0,475	0,150



Si l'on admettait que l'effet Stark ne change pas la valeur de  $\delta_1$ , on déduirait de cette valeur une température d'agitation des atomes de  $77^\circ\text{K}$ , supérieure de  $14^\circ$  degrés à la température du bain réfrigérant, pour l'intensité 3 mA. Mais quelle que soit l'interprétation des largeurs  $\delta_1$  et  $\delta_2$ , leur valeur montre clairement que la radiation Ko 1 est plus fine et moins perturbée que la meilleure des radiations du mercure 198, la raie verte pour laquelle  $\delta_1 = 0,016\text{ cm}^{-1}$  et  $\delta_2 = 0,003\text{ cm}^{-1}$ .

Négligeant la très petite dissymétrie probablement associée à l'effet Stark, mais non observée, nous avons calculé le profil spectral  $f(x)$  de Ko 1, par la relation  $f(x) = c \int_0^\infty V \cos(2\pi D x) dD$ , avec les valeurs de  $V$  mesurées lorsque la lampe à krypton est à  $63^\circ\text{K}$  et alimentée par un courant de 20 mA (tableau II). La largeur du profil calculé est  $0,0133\text{ cm}^{-1}$ ; à titre de comparaison, en troisième ligne, la visibilité d'un profil Doppler de même largeur.

TABLEAU II.

$10^3 (\text{cm}^{-1}) \dots$	0.	2.	4.	6.	8.	10.	12.	14.	16.	18.	20.	22.	24.
$10^3 \cdot f(x) \dots$	1000	937	773	564	364	213	114	62	31	16	10	7	6
Doppler. ....	1000	939	777	568	366	208	105	46	18	6	3	1	0

On voit pourquoi le profil obtenu directement à l'étalon Perot-Fabry était indiscernable d'un profil Doppler auprès du sommet, et que l'excès de lumière observé aux pieds s'explique en partie par la structure de la raie. Les largeurs mesurées par les deux méthodes sont concordantes.

La proportionnalité de l'ordre d'interférence à la différence de marche dans un interféromètre de Michelson est un contrôle de la symétrie spectrale du profil d'une raie. Nous avons mesuré le rapport apparent des longueurs d'onde de Ko 1, de K $\beta$  et de la raie verte du mercure 198 aux différences de marche 125 et 360 mm; les écarts relatifs, en moyenne  $2 \cdot 10^{-9}$ , au maximum  $5 \cdot 10^{-9}$ , sont inférieurs à l'incertitude expérimentale, comme on s'y attendait d'après la symétrie constatée du profil mesuré.

Parmi les radiations monochromatiques étudiées, celles du krypton 86 peuvent être produites plus fines, mieux dépourvues de structure hyperfine grâce à la pureté du gaz, et moins affectées de perturbations que celles du mercure 198. Elles sont à plus forte raison plus fines que celles du cadmium 114, auxquelles sera réservé le rôle d'étalons secondaires d'emploi très commode. La raie du krypton  $2p_{10} - 5d_5$  (Ko 1,  $\lambda = 0,6056\text{ }\mu$ ), qui est la moins perturbée, nous paraît mériter la préférence. Aucune dissymétrie n'a pu être décelée; son intensité est analogue à celle de l'étalon actuel de la spectroscopie, la raie rouge du cadmium, mais sa reproductibilité constatée est meilleure, et le sera sans doute davantage lorsque les mesures de longueur d'onde seront rendues encore plus précises. Cette radiation du krypton possède les qualités physiques

exigées <sup>(3)</sup> pour remplacer à la fois la raie rouge du cadmium et le prototype international du mètre, dont la précision est 10 à 20 fois moins bonne.

Rappelons encore que la préparation de l'isotope 86 du krypton par thermodiffusion est simple et peu coûteuse, et que les lampes à krypton 86 sont connues depuis 1948 <sup>(4)</sup>.

La longueur d'onde dans le vide de la radiation  $2p_{10} - 5d_5$  de l'isotope de masse 86 du krypton, mesurée au Bureau International par comparaison à celle de la radiation étalon rouge du cadmium  $6438,4696 \cdot 10^{-10}$  m dans l'air normal, et réduite au vide par la formule de dispersion d'Edlén, est  $6057,8021 \cdot 10^{-10}$  m  $\pm 0,0001 \cdot 10^{-10}$  m (écart maximum), l'incertitude étant attribuable en partie au défaut de reproductibilité de la radiation du cadmium.

<sup>(1)</sup> J. TERRIEN, J. HAMON et T. MASUI, *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 926.

<sup>(2)</sup> W. KÖSTERS et E. ENGELHARD, *Procès-Verbaux du C. I. P. M.*, 2<sup>e</sup> série, **22**, 1950, p. 137.

<sup>(3)</sup> A. PÉRARD, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 284 et 364.

<sup>(4)</sup> W. KÖSTERS, *Comptes rendus des séances de la Neuvième Conférence Générale*, 1948, p. 82; E. ENGELHARD, *Procès-Verbaux du C. I. P. M.*, 2<sup>e</sup> série, **23 A**, 1952, p. 165.

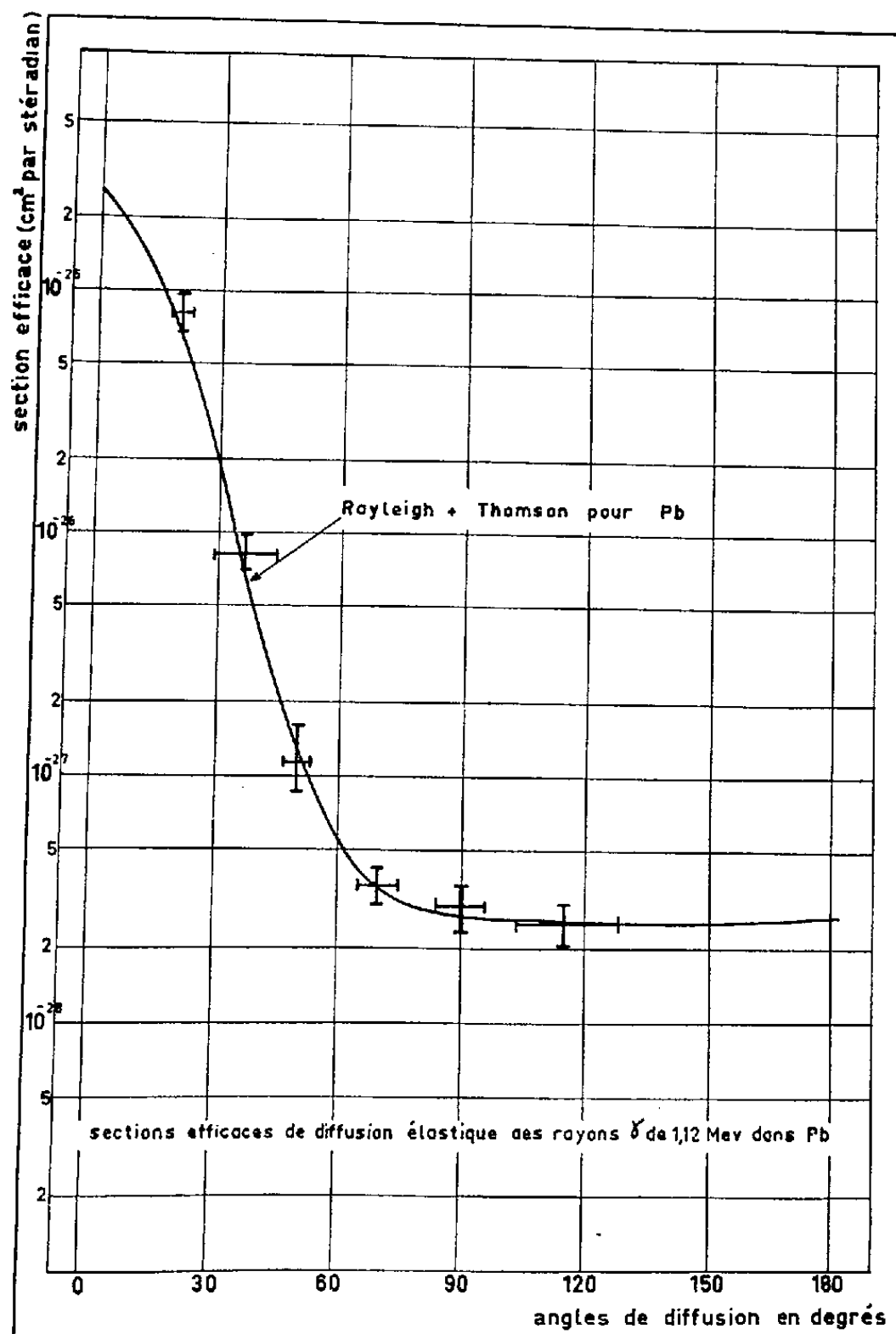
PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure de la diffusion élastique des rayons  $\gamma$  de 1,12 MeV dans le plomb*. Note de MM. EIICHI HARA, JEAN BANAIGS et EUGÈNE ALEXANDRE, transmise par M. Francis Perrin.

Résultats de mesures de la diffusion élastique des rayons  $\gamma$  du  $^{65}\text{Zn}$  dans le plomb; ces résultats s'accordent sensiblement avec des calculs semi-empiriques des effets Rayleigh et Thomson. Les désaccords entre les valeurs pour 1,12 MeV du  $^{65}\text{Zn}$  et celles pour 1,17 MeV du  $^{60}\text{Co}$  pourraient être attribués à la diffusion inélastique des rayons  $\gamma$  de 1,33 MeV du  $^{60}\text{Co}$  due aux électrons liés au noyau.

A la suite des mesures antérieurement rapportées <sup>(1)</sup>, nous avons étudié la diffusion élastique des rayons  $\gamma$  provenant d'une source de  $^{65}\text{Zn}$  de 600 mC environ, dans le plomb, pour des angles compris entre 20° et 115°. Ces mesures nous permettraient de vérifier la méthode de comparaison des sections efficaces pour 1,33 et 1,17 MeV, proposée par MM. L. Goldzahl et Ph. Eberhard <sup>(2)</sup>.

*Mesures et résultats expérimentaux.* — Afin de vérifier les résultats expérimentaux de MM. Goldzahl et Eberhard, par lesquels ils ont renforcé leur conclusion de l'existence de la diffusion de potentiel, nous avons mesuré, de la même manière, les rapports de la section efficace de diffusion des rayons  $\gamma$  de 1,33 et de 1,17 MeV du  $^{60}\text{Co}$  dans une solution saturée de nitrate de plomb, et nous avons obtenu  $6 \pm 2$ ,  $6 \pm 2$  et  $2,1 \pm 0,3$  respectivement pour les angles 50°, 70° et 115°. Ces résultats sont sensiblement identiques à ceux de MM. Goldzahl et Eberhard. En vue d'examiner la

validité de ces mesures, nous avons mesuré les sections efficaces des rayons  $\gamma$  de 1,12 MeV du  $^{65}\text{Zn}$  dans le plomb pour les angles compris entre  $20^\circ$  et  $115^\circ$ . Les résultats sont indiqués sur la figure. Les traits horizontaux indiquent les incertitudes angulaires déterminées à partir de la géométrie du système.



Nos valeurs expérimentales pour 1,12 MeV sont approximativement deux fois plus élevées que celles obtenues pour 1,33 MeV par MM. Goldzahl et Eberhard dans ce domaine de l'angle de diffusion <sup>(2)</sup>.

*Discussion.* — Les récents calculs de la diffusion élastique des rayons  $\gamma$  par effet Rayleigh dans le mercure, effectués en Angleterre, montrent que, même si l'on tient compte de la liaison des électrons dans l'état intermédiaire, sa section efficace, pour un atome déterminé, n'est approximativement fonction que du changement de moment cinétique <sup>(3)</sup>. La courbe sur la figure a été déduite des amplitudes calculées pour 1,12 MeV, avec cette hypothèse, à partir de celles obtenues théoriquement par MM. G. E. Brown

et D. F. Mayers pour 1,30 MeV dans le mercure; elle tient compte, d'autre part, de la diffusion Thomson et, d'après les suggestions de M. G. E. Brown, de la contribution des électrons L et de la différence des numéros atomiques.

La concordance de nos résultats expérimentaux avec ceux de ce calcul semi-empirique montre que les sections efficaces de diffusion obtenues avec la raie de 1,17 MeV du  $^{60}\text{Co}$  ne sont pas celles de la diffusion élastique de cette raie. Or, pour un angle donné, la diffusion inélastique due aux électrons liés a un spectre continu d'énergie; nous en concluons que, dans le cas du  $^{60}\text{Co}$  et pour 1,17 MeV, la contribution due à la diffusion inélastique de la raie de 1,33 MeV n'est pas négligeable.

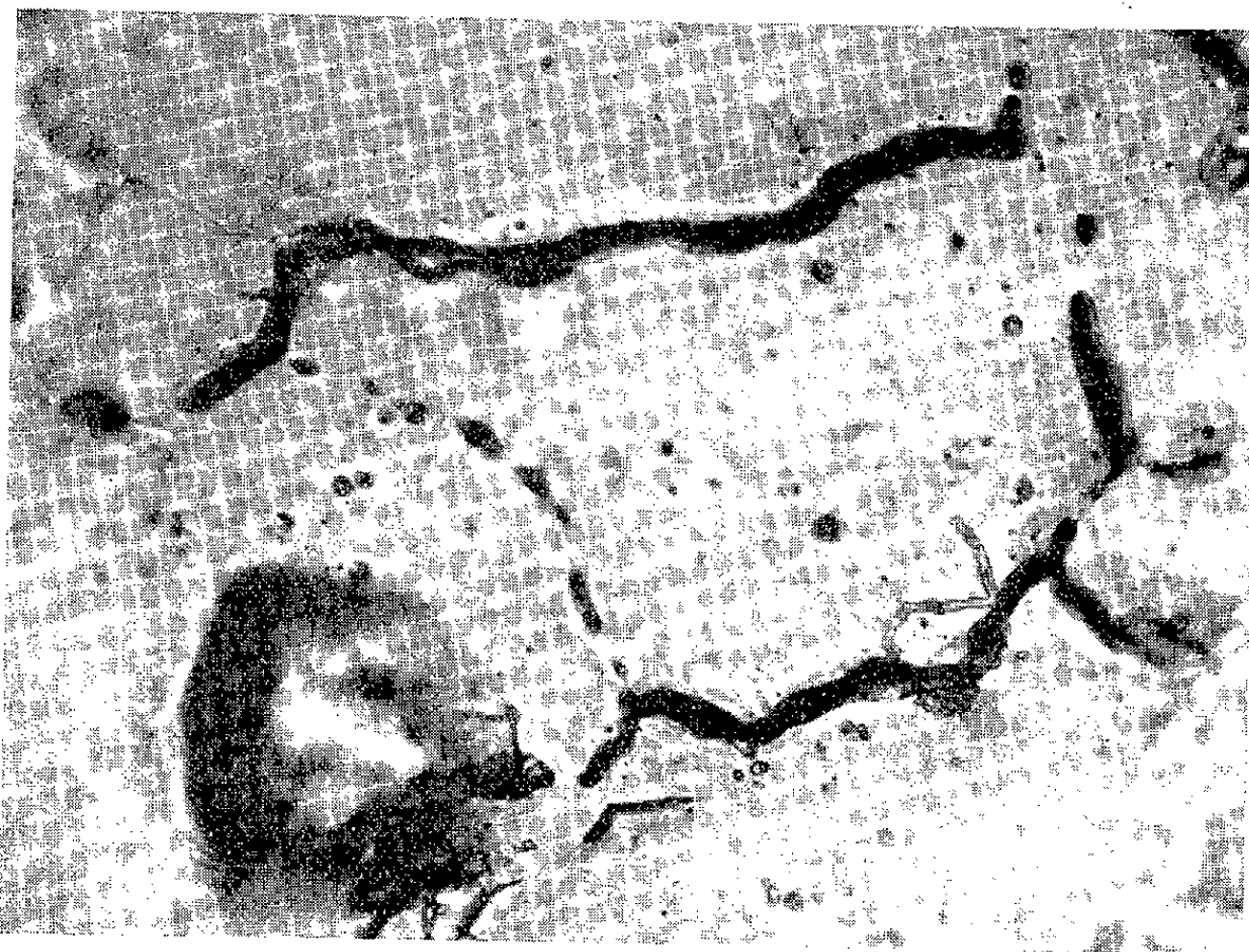
(<sup>1</sup>) E. HARA, J. BANAIGS et J. MAY, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2155.

(<sup>2</sup>) L. GOLDZAHN et P. EBERHARD, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 33.

(<sup>3</sup>) G. E. BROWN et D. F. MAYERS (cet article va paraître dans *Proc. Roy. Soc.*).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur le chargement du fer en hydrogène cathodique en présence de sulfure de sodium.* Note (\*) de M<sup>lle</sup> SIMONE BESNARD, MM. RICARDO SANTINI et JEAN TALBOT, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente (<sup>1</sup>), nous avons montré que l'addition de sulfure de sodium au bain d'électrolyse augmente dans des proportions importantes la quantité d'hydrogène introduit dans le fer électrolytique par chargement cathodique.



Contours intergranulaires d'un fer pur mis en évidence par un chargement cathodique d'hydrogène en présence de sulfure de sodium. ( $G \times 600$ .)

Nous avons fait une étude micrographique du fer chargé dans ces conditions, et nous avons constaté que, en plus des soufflures qui se répartissent uniformément sur le métal au cours du chargement en l'absence de  $\text{SNa}_2$ , on observait un élargissement plus ou moins continu des joints de grains. Cet aspect est tout à fait caractéristique et se retrouve chaque fois que le chargement est fait en présence de sulfure de sodium (fig. 1,  $\times 600$ ).

Après chargement les propriétés mécaniques sont modifiées <sup>(2)</sup>, et en particulier l'allongement passe de 26 à 17 %. Après dégazage à 110° C, le fer retrouve ses propriétés mécaniques initiales. Si le chargement est effectué en présence de  $\text{SNa}_2$ , les variations de l'allongement sont encore plus importantes (de 26 à 7 %) et le dégazage ne permet pas de redonner au métal son allongement initial. Cependant, après un recuit à 850° C dans l'hydrogène pur et sec, le métal a retrouvé ses propriétés mécaniques initiales. L'examen micrographique montre alors que les joints de grains ont de nouveau l'aspect normal, alors que les soufflures n'ont pas disparu. Nous sommes donc conduits à penser, comme cela a été suggéré par E. Herzog dans le cas des aciers <sup>(3)</sup>, que l'aspect caractéristique des joints serait dû à l'introduction de soufre dans le métal au cours du chargement. La teneur en soufre n'est pas mesurable par les méthodes classiques.

Des expériences utilisant du soufre radioactif sont actuellement en cours pour contrôler cette hypothèse.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1957.

(1) S. BESNARD et J. TALBOT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1193.

(2) R. SANTINI, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1957.

(3) E. HERZOG, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1499.

(Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observation de courbes de traction hachurées dans le cas d'un laiton à matrice  $\beta'$* . Note de M. HENRI DE LEIRIS, présentée par M. Albert Portevin.

Étudié à la température ambiante par A. Portevin et F. Le Chatelier <sup>(1)</sup> dans divers alliages d'aluminium à traitement thermique par trempe et revenu, le phénomène constitué par l'apparition d'oscillations sur les courbes de traction a été signalé également dans d'autres alliages, soit à la température ambiante (alliages aluminium-magnésium à 3-7 % Mg), soit à température supérieure à l'ambiante (acier doux à 80-250° C, A. Le Chatelier, 1909; acier dur au-dessus de 150° C, laiton 70-30 à 450° C, nickel à 300° C, Sutoki, 1941).

Il a été observé dans les conditions suivantes sur un laiton à matrice  $\beta'$ , donnant à l'analyse :

Cu.....	52,68 %	Al.....	1,26 %
Zn.....	40,96	Fe.....	0,73
Ni.....	1,68	Sn.....	0,46
Mn.....	1,46	Pb.....	0,84

et étiré en barres hexagonales de 42 mm sur plats.

Huit éprouvettes cylindriques de 1,5 mm de diamètre et de 7 mm de longueur calibrée, prélevées parallèlement à l'axe de la barre, à 3 mm environ sous la surface, ont été essayées à la micromachine Chevenard.

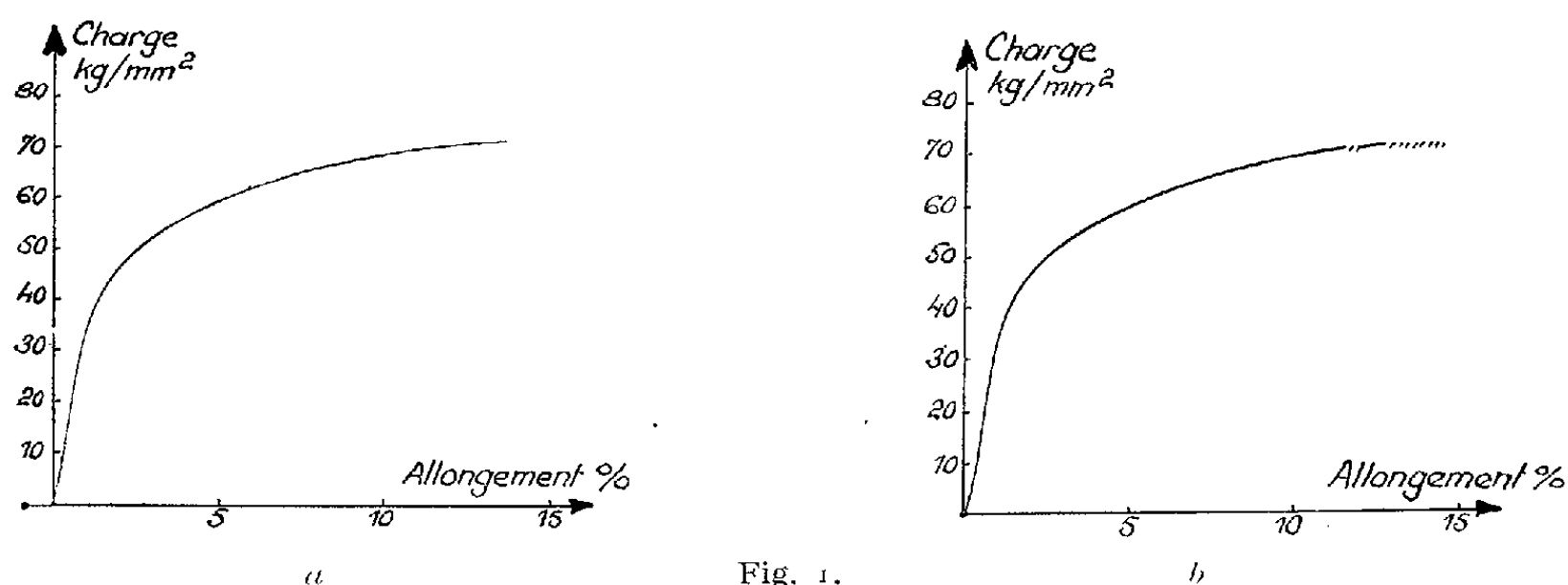


Fig. 1. Types de diagrammes obtenus à la micromachine Chevenard sur éprouvettes de 1,5 mm de diamètre.

Tandis que les cinq éprouvettes les plus proches des arêtes de la barre donnaient des diagrammes sans accidents (*fig. 1 a*), ceux des éprouvettes prises à proximité des centres des faces présentaient dans leur dernière partie les hachures caractéristiques du phénomène Portevin-Le Chatelier (*fig. 1 b*); pour l'une de ces éprouvettes les hachures se succédaient pratiquement sans interruption jusqu'à la rupture, tandis que, pour les

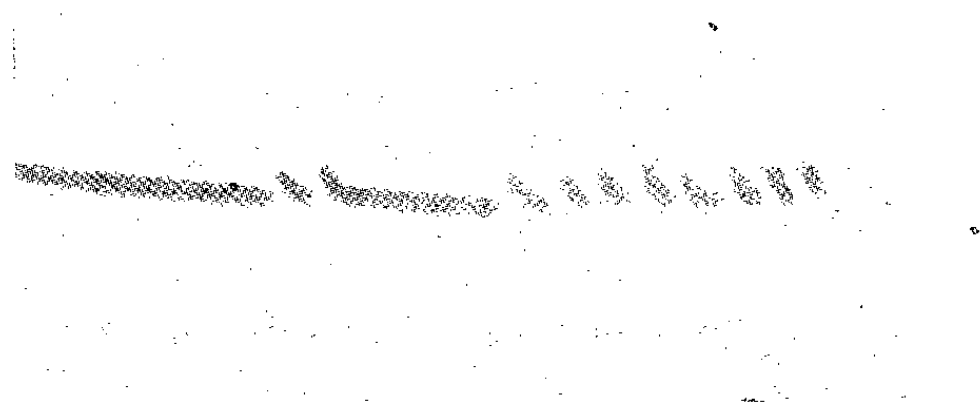


Fig. 2. — Détail des discontinuités de la courbe de la figure 1 b ( $\times 4$ ).

deux autres, il y avait après les deux premières hachures une courte période sans hachures (*fig. 2*); mais dans tous les cas les hachures commençaient sensiblement pour le même allongement total (11,3 à 11,7 %).

Les caractéristiques obtenues sur les deux groupes d'éprouvettes sont pratiquement les mêmes :

Caractéristique.	Type de diagramme.	
	Fig. 1 a.	Fig. 1 b.
Résistance (kg/mm <sup>2</sup> ).....	68 à 70	68 à 70
Allongement total au moment de la rupture (%)...	13,7 à 15,6	14,1 à 14,8

Les cassures des éprouvettes sont en sifflet dans tous les cas.

L'explication classique du phénomène Portevin-Le Chatelier fait appel à la diffusion d'éléments en solution solide d'insertion [ex. : acier, *cf.* <sup>(2)</sup>], ou de substitution [ex. : alliages aluminium-magnésium, *cf.* <sup>(3)</sup>], éventuellement à la faveur d'une transformation en cours [ex. : alliages aluminium-cuivre, *cf.* <sup>(4)</sup> et <sup>(1)</sup>]. Or la structure du laiton étudié n'est pas strictement monophasée, mais comporte dans la matrice  $\beta'$  une seconde phase dispersée, vraisemblablement le constituant au fer des laitons contenant du fer, ou peut-être le constituant  $\gamma$  des laitons riches en zinc; la répartition de cette deuxième phase ne semble d'ailleurs pas exactement la même dans les régions correspondant aux arêtes et aux centres des faces de la barre. Il n'est donc pas exclu que le phénomène observé soit associé à une modification de la solubilité de la deuxième phase dans la matrice.

En tout état de cause l'explication du phénomène devra dans le cas particulier tenir compte des caractères propres suivants : le phénomène intéresse une solution solide de substitution à structure cubique centrée ordonnée, il n'est pas associé à une limite d'élasticité à palier et il ne se manifeste que pour une déformation plastique déjà importante.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 507.

<sup>(2)</sup> C. BOULANGER, *Revue de Métallurgie*, 47, n° 7, 1950, p. 547.

<sup>(3)</sup> V. A. PHILLIPS, A. J. SWAIN et R. EBORALL, *J. Inst. Metals*, 81, 1952-1953, p. 625.

<sup>(4)</sup> A. BERGHEZAN, *Revue de Métallurgie*, 49, n° 2, 1952, p. 99.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Ordre de réaction et mécanisme de la catalyse à l'aide d'ions métalliques activateurs*. Note de M<sup>me</sup> ANDRÉE GOUDOT, présentée par M. Louis de Broglie.

La formation du complexe enzyme-métal-substrat, pour les dipeptidases, provoque le transfert d'une paire d'électrons mobiles de l'atome de liaison N, de la liaison peptidique, sur l'ion métallique en donnant un complexe covalent. Plus exactement l'intégrale de Coulomb pour chacun des électrons n'est plus relative à l'atome N du substrat mais à l'ion métallique divalent.

Dans l'étude de la liaison peptidique à l'aide de la Chimie quantique l'intégrale de Coulomb pour chacun des électrons du système des électrons



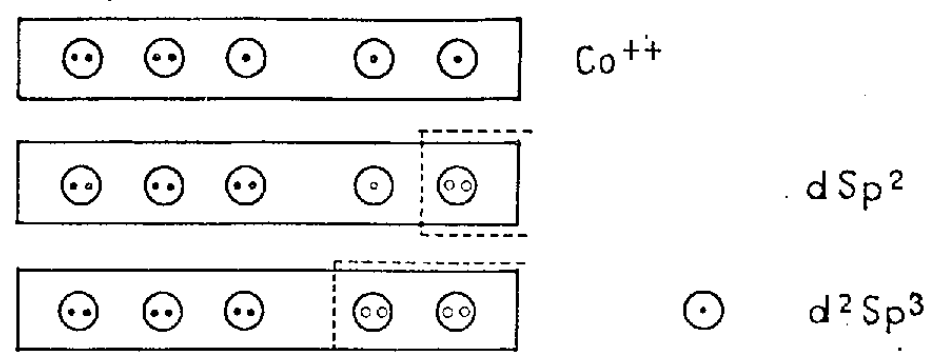
délocalisés est rapportée <sup>(1)</sup> à  $\alpha(C)$ . Ainsi  $\alpha(-\overset{|}{N}-) = \alpha(C) + 2\beta$ . Lorsque la somme des intégrales de Coulomb pour les deux électrons promus sur l'ion métallique a une valeur voisine de  $2\alpha(C)$ , la différence d'énergie entre l'état où ils sont relatifs à l'atome N et celui où ils le sont à l'ion métallique est alors fonction du coefficient de l'intégrale de résonance. Celui-ci ne peut que diminuer par localisation de la paire libre et abaissement de l'intégrale Coulombienne. Alors l'énergie de dissociation est positive

$$M + N=C-O = M-N + C=O + 2\alpha(C) + 4\beta - 2m\beta - 2\alpha(M).$$

Dans cette relation  $m$  étant positif pour les orbitales occupées si  $(2\alpha(M) - 2\alpha(C))$  est faible l'énergie de dissociation est positive.

Or :  $2\alpha(M) - 2\alpha(C) = I_1 + I_2 - 2I_C$ . Pour  $Mn^{++}$  et  $Mg^{++}$  précédemment étudiés cette différence est inférieure à 0,3 eV.

*Cas de  $Co^{++}$ .* — Lorsqu'une molécule de dipeptide chélate pour se lier à l'ion cobalteux une paire d'électrons de  $NH_3$ , plus fortement donneur que NH car son potentiel d'ionisation est plus faible, est donnée à l'ion métallique. Ensuite une paire d'électrons de NH, dont le potentiel d'ionisation est plus élevé donc moins fortement donneur, est donnée dans la formation d'un complexe d'hybridation  $d^2sp^3$ . Il y a d'abord appariement de deux électrons  $3d$  pour libérer une orbite afin de recevoir la paire de  $NH_3$ . Puis pour libérer une autre orbite  $3d$  au profit de la paire donnée par NH, il faut qu'il y ait promotion d'un électron  $3d$  sur une orbite externe, les autres orbitales  $3d$  étant saturées.



*Potentiel de réduction.* — Après polarisation, l'équation séculaire a pour racines <sup>(1)</sup> :  $-2,72046$ ;  $-2$ ;  $+0,72046$ .

Comme il y a quatre électrons dans le système, la seule orbitale libre est celle de niveau d'énergie :  $0,72046\beta$ .

Pour que l'électron provenant des orbitales  $3d$  de l'ion métallique appartienne au substrat, il faut qu'il soit promu sur ce niveau d'énergie. C'est-à-dire que le potentiel rédox de l'ion cobalteux dans le complexe corresponde à une énergie de  $-0,72046 \times 20 \text{ Kc} = -21,96 \text{ Kc}$ .

Pour  $Co^{++}/Co^{+++} + e^-$  le potentiel rédox est  $E_0 = -1,843 \text{ eV}$  soit  $-42,389 \text{ Kc}$ . Mais la formation de complexe augmente généralement le potentiel



d'oxydation. L'énergie libre d'oxydation devient  $E_0 + \Sigma RT \log K$ . Pour qu'il y ait réduction il faut qu'elle soit inférieure à  $-22 \text{ Kc}$ . L'ion métallique étant lié à l'enzyme et à une molécule de substrat, d'autre part en tenant compte que  $\log K_e > \log K_s$  on doit avoir  $\log K_s < 7,5$ . Cette condition est réalisée pour un grand nombre de dipeptides. En particulier la glycylglycine pour laquelle  $\log K = 3,49$ . Nous pouvons donc étudier le mécanisme de la catalyse du point de vue énergétique en supposant que le septième électron  $3d$  de l'ion cobalteux peut être promu dans le système  $\pi$  du substrat au moment de la formation du complexe  $d^2sp^3$ .

*Étude énergétique de la réaction catalytique.* — 1° A l'approche du cation métallique une paire d'électrons se fixe sur N et supprime la résonance entre les atomes C et N. L'énergie de polarisation selon Wheland a été calculée, elle est due uniquement à la variation de l'énergie de résonance

$$W_1 - W_0 = (-10,1952 + 9,44092) = -0,7428 \beta$$

soit  $-15 \text{ Kc}$ .

Elle correspond à la suppression de l'intégrale de résonance entre N et C. Comme  $\beta(C=N) = 1,2\beta$ ,  $\beta = 24 \text{ Kc}$ . La liaison peptidique a donc bien, comme l'a supposé Pauling, environ 50 % de caractère de double liaison.

2° Au moment de la formation du complexe  $d^2sp^3$ , une orbite  $3d$  doit être libérée pour une liaison du métal avec N de la liaison peptidique. Comme nous venons de le voir le septième électron occupant ces orbites peut être promu selon une orbitale libre du système des électrons délocalisés. Ceci n'est possible que si le potentiel rédox dû à la formation du complexe est plus bas que le niveau d'énergie de cette orbitale. Dans les cas où cela a lieu, nous allons calculer l'énergie du système de ces cinq électrons mobiles au moment où se forme le complexe de transition et après.

Le septième électron  $3d$  libère une orbite  $3d$  pour la formation d'une liaison par orbite interne et est promu sur un niveau libre  $0,72046\beta$ .

L'état d'énergie du système des cinq électrons est donné par

$$W'_1 = 5 \times 11,21 \times 23 + 4 \times 2\beta + 2 \times 2\beta + 2 \times 2,72046\beta - 0,72046\beta.$$

Les cinq électrons ont leur intégrale coulombienne relative aux atomes de la liaison peptidique et sont répartis sur les trois niveaux d'énergie.

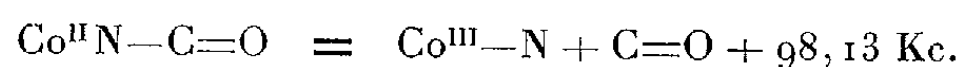
La paire fixée sur N sert à donner une liaison par orbite interne avec l'ion métallique et la somme des deux intégrales de Coulomb devient alors relative aux deux premiers potentiels d'ionisation de cet ion métallique (pour  $\text{Co}^{++}$   $7,81 + 17,3 = 25,11 \text{ eV}$ ),

$$W''_1 = 3 \times 11,21 \times 23 + 2 \times 2\beta + 25,11 \times 23 + 2 \times 2,72046\beta - 0,72046\beta.$$

La différence d'énergie entre ces deux états est de

$$W'_1 - W''_1 = (22,42 - 25,11)23 + 4 \times 20 = 98,13 \text{ Kc}.$$

Elle représente l'énergie d'activation nécessaire à la réaction



La chaleur de réaction pour la formation de la liaison C—N est inférieure en valeur absolue à l'énergie trouvée, elle est donc suffisante pour provoquer la dissociation de cette liaison.

*Ordre de réaction.* — Toutes les réactions enzymatiques protéolytiques activées par les ions  $\text{Mn}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$  sont d'ordre *un* par rapport à la concentration en substrat. Ceci s'explique par le mécanisme que nous avons établi. Au moment de la dissociation du complexe de transition l'atome N beaucoup plus électro-négatif que l'ion métallique retient très fortement la paire d'électrons de liaison. Ces électrons reprennent donc chacun l'intégrale de Coulomb qu'ils avaient au voisinage de N, ce qui libère les orbitales 3*d* de l'ion métallique. Il revient donc à l'état initial où il est de nouveau actif. Théoriquement il est utilisable indéfiniment. La réaction catalytique dépend alors de la concentration en substrat. C'est une réaction d'ordre un.

Dans le cas de  $\text{Co}^{++}$ , au moment de la formation du complexe  $d^2sp^3$  l'électron 3*d* promu sur une orbite externe peu stable de l'ion métallique peut être capté par le substrat. Lorsque le complexe de transition se dissocie, la paire d'électrons de liaison revient sur N. Mais l'électron 3*d* capté par le substrat, n'étant plus lié à l'ion métallique ne peut revenir sur lui après dissociation du complexe de transition. L'ion cobalteux est devenu cobaltique et n'est plus actif dans cette réaction catalytique. Il y a saturation de l'enzyme. La réaction est d'ordre zéro.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 312.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'ester trans-trans- $\alpha.\alpha'$ -dibromomuconique.*

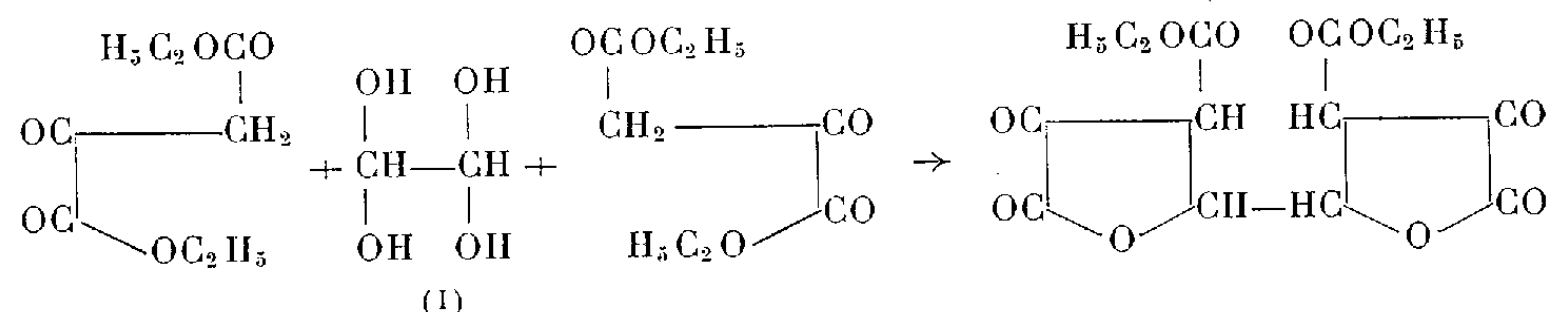
Note (\*) de M. HENRY GAULT et M<sup>me</sup> GINETTE GORDON, transmise par M. Marcel Delépine.

On sait que l'ester oxalacétique se condense très facilement, sous forme d'énolate de potassium, avec les aldéhydes acycliques ou cycliques pour donner les esters alcoyl- ou aryl-cétobutyrolactone-carboxyliques (esters cétoparaconiques).

Les travaux effectués jusqu'à présent par Wislicenus (<sup>1</sup>) sur les aldéhydes aromatiques, puis par H. Gault et coll. (<sup>2</sup>), et ultérieurement par d'autres auteurs, sur les aldéhydes acycliques, ayant porté uniquement sur des *monoaldéhydes*, il nous a paru intéressant de mettre à l'étude la condensation de l'ester oxalacétique avec le *dialdéhyde* acyclique le plus simple, le glyoxal.

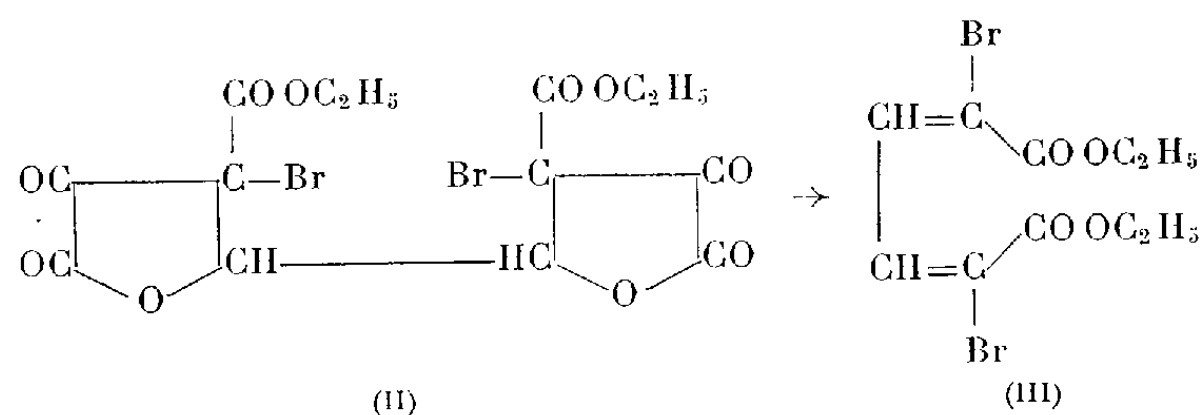
Les recherches auxquelles nous nous sommes livrés nous ont montré que

l'action de 1 mol de glyoxal sur 2 mol d'ester oxalacétique, conduit à l'ester *bis*-cétoparaconique (I), selon un processus identique à celui qui permet d'obtenir l'ester kétoparaconique en faisant réagir molécule à molécule le formaldéhyde avec l'ester oxalacétique.



Voici le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés : On verse goutte à goutte, en agitant, en 2 heures environ, 100 ml (1/2 mol) d'une solution de glyoxal à 30 % dans une suspension de 226 g d'énolate oxalacétique potassé, dans 800 ml d'eau. Le solide mis en œuvre se dissout progressivement et la solution finale colorée en rouge orangé est acidifiée par 200 ml d'acide chlorhydrique à 50 % (1 mol). L'ester *bis*-cétoparaconique précipite immédiatement. On l'essore et le recristallise dans l'alcool dilué. C'est un solide blanc, F 192°, acide au bicarbonate de sodium, et dont la solution alcoolique est colorée en rouge par le perchlorure de fer, 119 g. Rendement 70 %.

L'ester *bis*-cétoparaconique fixe les halogènes en milieu aqueux, avec formation du dérivé dihalogéné correspondant (II), qui, sous l'action des agents alcalins même très faibles, se dédouble en acide oxalique et en un ester diéthylénique dihalogéné l'ester  $\alpha,\alpha'$ -dibromomuconique (III) préparé antérieurement par Farmer (3) à partir de l'acide adipique par une suite de réactions assez longue.



On notera que ce procédé conduit exclusivement à la forme *trans-trans* de l'ester dibromomuconique, alors que Farmer avait obtenu un mélange de trois formes stéréoisomères de cet ester.

Nous avons opéré de la façon suivante :

On agite mécaniquement une suspension de 171 g (1/2 mol) d'ester *bis*-cétoparaconique dans 1600 ml d'eau et verse goutte à goutte dans le mélange la quantité stœchiométrique de brome (160 g). Le brome est instantanément fixé au début de l'opération, un peu plus lentement vers la fin, en même temps

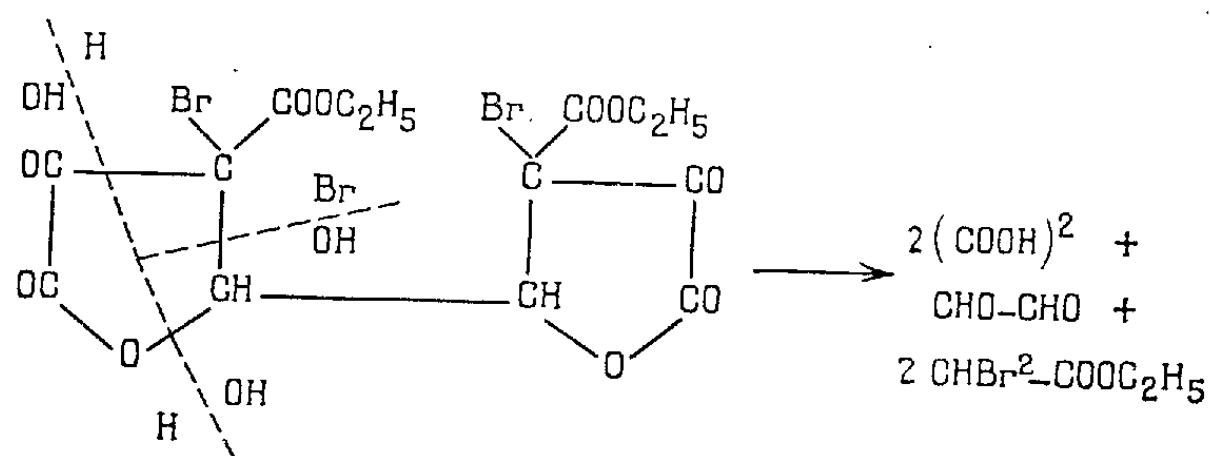
que le solide se dissout peu à peu. Il se sépare progressivement une huile, qui, au repos, se dépose au fond du récipient. Le mélange final est extrait à l'éther en plusieurs fois. La solution étherée est lavée une fois à l'eau, puis on y verse goutte à goutte et en agitant, une solution aqueuse de carbonate de potassium à 33 % (420 g, 1 mol). Le contenu du ballon prend une coloration rouge foncé. On décante les deux couches formées, la couche aqueuse est épuisée à l'éther, les solutions étherées sont réunies, lavées à l'eau, séchées et évaporées. Le résidu de l'évaporation cristallise en partie. Les cristaux formés sont essorés (46 g) puis recristallisés dans l'alcool dilué. Ils fondent à 123° et ont été identifiés à l'ester *trans-trans- $\alpha$ ,  $\alpha'$* -dibromomuconique.

Le filtrat (66 g) est une huile que l'on distille sous vide. La portion de tête distille à 85° sous 15 mm. C'est un liquide mobile, non énolique, que nous avons identifié à l'ester dibromoacétique (E 194°).

Le résidu de la distillation se prend en masse par refroidissement. Il est constitué par l'ester dibromomuconique. Rendement en ester bromé 42 %.

Voici comment on peut expliquer la formation de l'ester dibromoacétique au cours de la réaction.

Sous l'action de l'acide hypobromeux provenant de l'interaction du brome et de l'eau, l'ester dibromocétoparaconique initialement formé se scinde selon le schéma :



Le brome se fixe sur le carbone 3 et l'hydroxyle sur le carbone 4 (en accord avec la règle de Markonikoff) en même temps que la liaison entre les carbones 2 et 3, rendue plus fragile par la substitution en 3 d'un groupement fortement électronégatif, se rompt, comme nous l'avons montré dans un travail antérieur<sup>(\*)</sup>, avec production d'acide oxalique.

Dans une prochaine publication, nous étudierons le comportement chimique de l'ester *trans-trans- $\alpha$ ,  $\alpha'$* -dibromomuconique.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

<sup>(1)</sup> WISLICÉUS, B. 25, 1892, p. 3448.

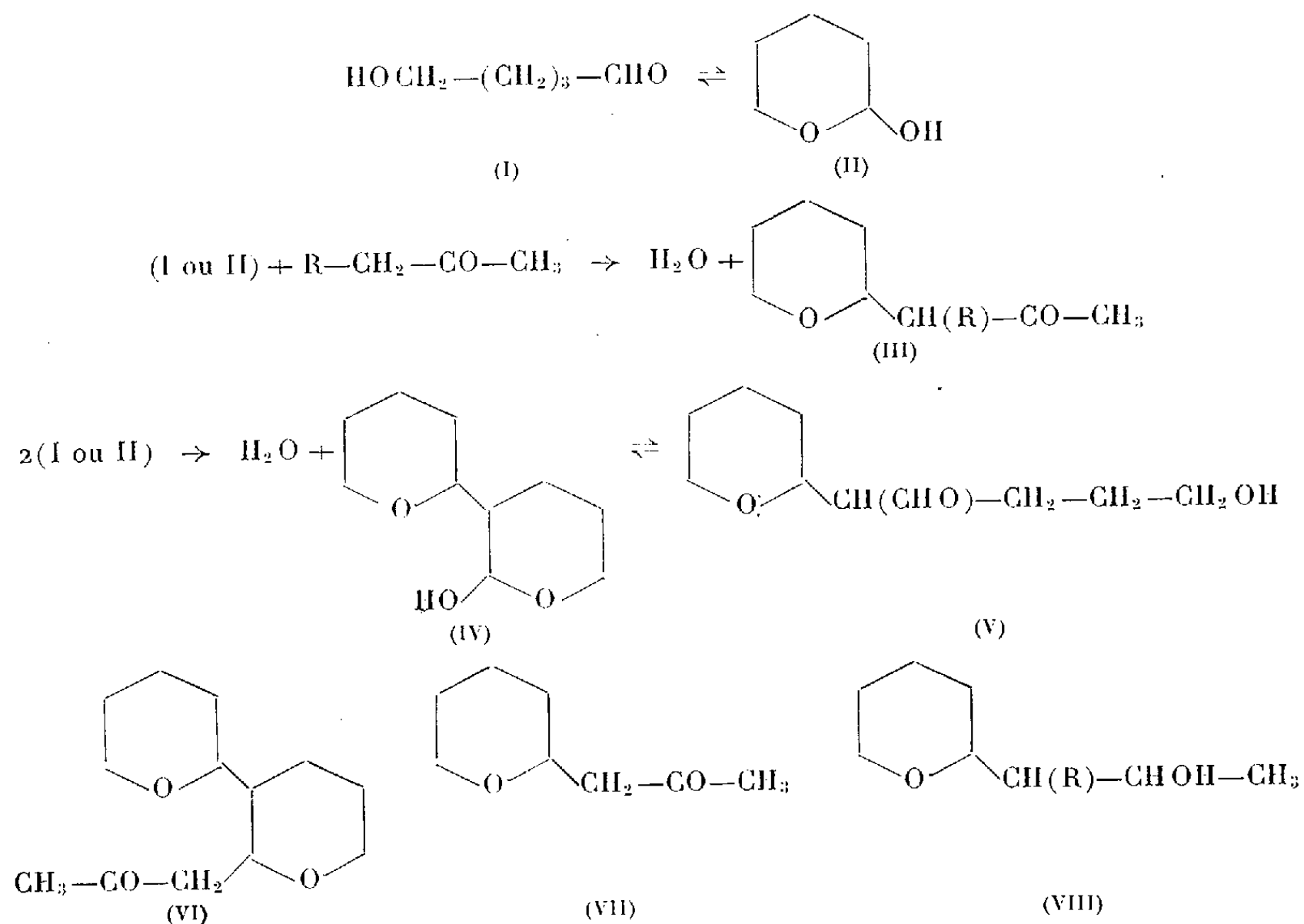
<sup>(2)</sup> H. GAULT et coll., *Ann.*, 6, 1951, p. 220.

<sup>(3)</sup> FARMER, *Soc.*, 123, 1923, p. 2356.

<sup>(4)</sup> G. GORDON et H. GAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 293.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du pentanol-5 al sur lui-même et sur les cétones*. Note de MM. **JEAN COLONGE** et **PIERRE CORBET**, présentée par M. Marcel Delépine,

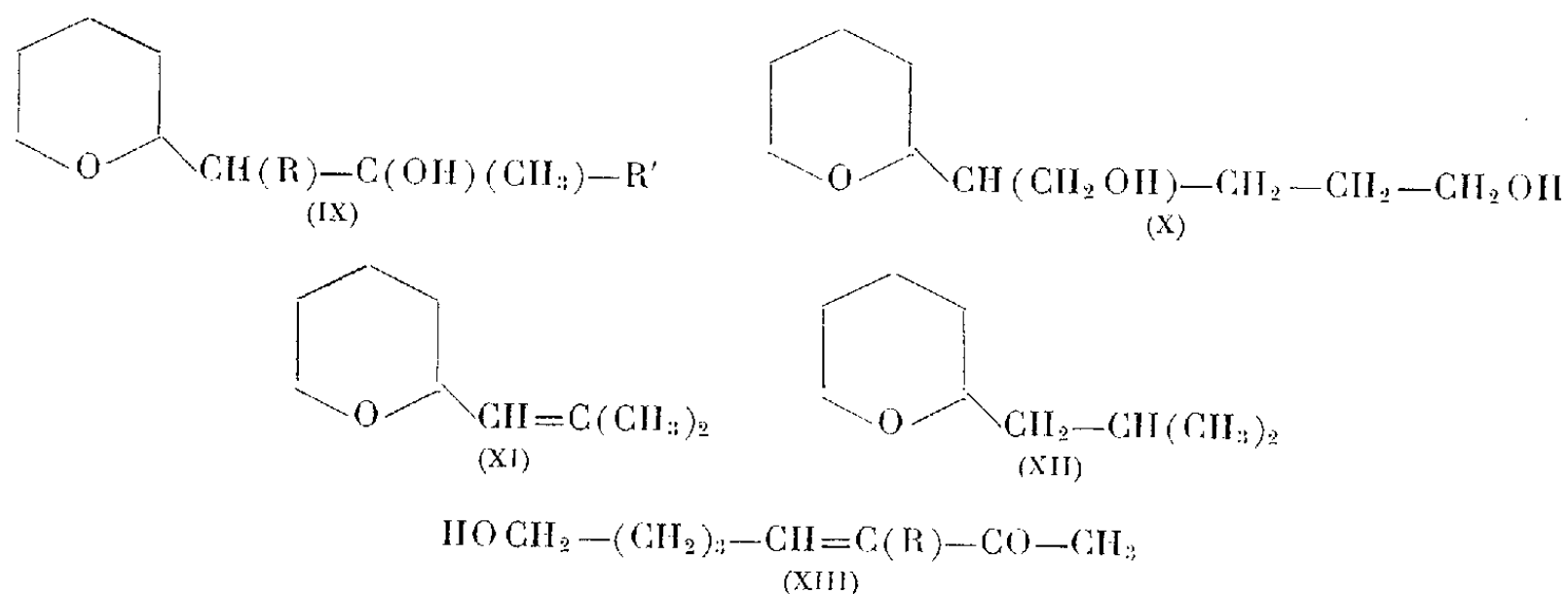
Le *pentanol-5 al* ou *hydroxy-5 pentanal* (I), obtenu par hydrolyse du dihydropyranne, existe probablement en équilibre avec sa forme tautomère cyclique l'*hydroxy-2 tétrahydropyranne* (II). Condensé avec les méthylcétones aliphatiques, en présence d'hydroxydes alcalins, il conduit à des *cétones-époxydes* (III), mais il se fait accessoirement l'*hydroxy-2 α-tétrahydropyrannyl-3 tétrahydropyranne* (IV); ce dernier peut d'ailleurs être préparé directement par crotonisation d'une solution aqueuse d'hydroxypentanal sous l'action des alcalis.



Toutefois, si la méthylcétone est l'acétone ordinaire, le composé (IV) se condense avec une molécule de cétone et l'on obtient l'*acétonyl-2 α-tétrahydropyrannyl-3 tétrahydropyranne* (VI), à côté, bien entendu, de l'*époxy-1.5 octanone-7* (VII).

La présence du cycle tétrahydropyrannique dans les composés (III) est confirmée par la réfraction moléculaire et par les réactions chimiques observées soit sur (III), soit sur (VIII); aucun des faits constatés n'est en faveur d'une structure aliphatique (XIII).

La fonction cétone des composés (III) est mise en évidence par l'hydrogénation en *alcools secondaires-époxydes* (VIII), par la formation de semicarbazones et par l'action des composés organomagnésiens qui conduit aux *alcools tertiaires-époxydes* (IX).



L'hydroxy-2  $\alpha$ -tétrahydropyrannyl-3 tétrahydropyranne (IV) existe probablement, lui aussi, en équilibre avec sa forme tautomère monocyclique (V) car, par hydrogénation catalytique, il conduit à un glycol l' $\alpha$ -tétrahydropyrannyl-2 pentanediol-1.5 (X).

Voici quelques-uns des composés préparés :

*Époxy-1.5 octanone-7*  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$  (VII). — Rdt 50 % ; liquide  $E_{20}$  91-92° ;  $d_4^{18}$  0,989 ;  $n_D^{18}$  1,4485. *Semicarbazone*, F 140° (benzène).

*Époxy-1.5 méthyl-6 octanone-7*  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$  (III,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ). — Rdt 37 % ; liquide,  $E_{12}$  93° ;  $d_4^{27}$  0,973 ;  $n_D^{27}$  1,449.

*Hydroxy-2  $\alpha$ -tétrahydropyrannyl-3 tétrahydropyranne*  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (IV). — Rdt 54 % ; solide, F 85° ;  $E_4$  145°.

*Acétonyl-2  $\alpha$ -tétrahydropyrannyl-3 tétrahydropyranne*  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$  (VI). — Rdt 10 % ; liquide très visqueux,  $E_7$  147°. *Semicarbazone*, F 183° (benzène).

*Époxy-1.5 octanol-7*  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$  (VIII,  $\text{R}=\text{H}$ ). — Liquide,  $E_{17}$  119° ;  $d_4^{19}$  0,978 ;  $n_D^{19}$  1,4505. *Ester p-nitrobenzoïque*, F 78°.

*Époxy-1.5 méthyl-7 octanol-7*  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$  (IX,  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{R}'=\text{CH}_3$ ). — Rendement 58 % ; liquide,  $E_{25}$  100° ;  $d_4^{25}$  0,940 ;  $n_D^{25}$  1,4470.

*Époxy-1.5 méthyl-7 octène-6*  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$  (XI). — Désydratation de l'alcool précédent ; liquide,  $E_{760}$  175° ;  $d_4^{21}$  0,888 ;  $n_D^{21}$  1,4540 ; constantes en concordance avec celles données par Normant et Ficini (<sup>1</sup>).

*Époxy-1.5 méthyl-7 octane*  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$  (XII). — Hydrogénation du composé précédent ; liquide,  $E_{760}$  168° ;  $d_4^{21}$  0,862 ;  $n_D^{21}$  1,4360.

$\alpha$ . *Tétrahydropyrannyl-2 pentanediol-1.5*  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (X). — Liquide très visqueux,  $E_4$  155° ; *diester p-nitrobenzoïque*, F 88° (benzène).

Les détails expérimentaux seront publiés ultérieurement.

En résumé, le pentanol-5 al se prête aux réactions d'aldolisation et de céto-

lisation mais les produits formés possèdent la structure tétrahydropyrannique comme si cet aldol réagissait, non pas sous sa forme aliphatique, mais sous sa forme cyclique l'hydroxy-2 tétrahydropyranne.

(<sup>1</sup>) *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 119.

(Laboratoire de Chimie organique. Faculté des Sciences de Lyon.)

GÉOLOGIE. — *Un type particulier de roche carbonatée au Ruanda (Afrique centrale)*. Note (\*) de M. **ANDRÉ MEYER**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La localité de Kibuye est située au Ruanda, sur la rive orientale du lac Kivu, par 2° Sud et 29° 20' Est. Les formations géologiques de la région sont principalement des schistes et des quartzites à rapporter au système de l'Urundi, qui correspond au « Karagwe-Ankole System » de l'Uganda. Elles sont plissées et affectées d'un métamorphisme régional bénin.

Dans un rayon de 5 km autour de la localité citée, de nombreuses venues de dolérites et d'orthoamphibolites recoupent les couches sédimentaires et forment des dykes, sills et stocks — ce sont les « amphibolites de Kibuye » (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>). Nous interprétons ces intrusions comme étant les conduits d'alimentation d'un important massif volcanique aujourd'hui érodé et dont seules les racines subsistent. Chimiquement, ces roches sont caractérisées par une prédominance de la potasse sur la soude, contrairement à la nature habituelle des amphibolites et dolérites du Ruanda et du Kivu (analyses A et B, avec C donnée pour comparaison).

A Kibuye même affleurent deux petits massifs de roche carbonatée à cristallisation grossière. Les cristaux ont ordinairement 3-4 cm de long, mais quelques-uns peuvent atteindre 15 cm. Le massif Sud est uniquement constitué de cristaux de dolomite. Le massif Nord est également formé de cristaux de dolomite, mais il contient une proportion notable de trémolite et il est recoupé par des filons de calcite à pyrite. Les deux massifs sont discordants par rapport aux sédiments voisins sans qu'il existe d'indices de contacts anormaux par failles. Ce caractère intrusif de la roche carbonatée, joint à sa situation dans un ancien massif volcanique, nous la fait interpréter comme étant une *carbonatite*.

A la bordure occidentale du massif Nord, on rencontre une roche microcristalline constituée à raison de 90 % par de l'albite, du quartz et de l'oligiste, les deux premiers minéraux étant associés en myrmékite (analyse D). Une roche associée, constituée principalement d'orthose, de quartz et d'anorthite, y est rencontrée en blocs épars (analyse E). Ces

deux roches sont minéralogiquement et chimiquement analogues à des roches affleurant en bordure de la carbonatite de la Lueshe.

L'analyse de la trémolite est reproduite sous F. Après déduction des impuretés, surtout de la calcite enclavée dans les cristaux d'amphibole, on trouve les rapports suivants entre constituants majeurs :

$$\text{Ca/Mg/Fe/Si} = 4 / 9 / 1,4 / 16.$$

Les analyses H et I donnent deux compositions de cristaux formant la carbonatite. Il s'agit de dolomite légèrement ferrifère avec un rapport Fe/Mg variant entre

$$5,5/94,5 = 1/17,2 \quad \text{et} \quad 15,1/84,9 = 1/5,6.$$

La carbonatite de Kibuye présente des différences marquées par rapport aux autres gisements connus et notamment celui de Lueshe (<sup>3</sup>) : dimensions plus petites (400 m de longueur visible), présence de trémolite au lieu d'ægyrine, une composition dolomitique, absence de métamorphisme de contact étendu dans les schistes encaissants et, surtout, absence de roches feldspathoïdales.

TABLEAU I.

*Analyses de roches de Kibuye.*

	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.	I.
SiO <sub>2</sub> .....	53,93	47,43	53,13	62,84	62,49	54,58	0,28	0,61	0,64
TiO <sub>2</sub> .....	0,45	1,41	0,55	1,38	0,37	0,05	tr.	tr.	tr.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	15,42	17,69	14,23	13,31	22,73	1,23	tr.	0,20	0,70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	2,69	2,40	4,28	12,08	0,07	0,93	2,82	2,08	0,51
FeO.....	7,31	7,17	8,63	1,10	0,17	4,81	3,34	2,13	0,34
MnO.....	0,12	0,12	n. d.	0,02	nt.	0,11	0,10	0,08	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	0,27	0,23	n. d.	0,83	0,28	0,12	0,09	0,28	0,43
MgO.....	7,09	7,78	3,47	tr.	0,33	20,43	18,29	20,38	20,03
CaO.....	6,86	12,12	10,92	1,31	4,22	14,32	29,78	28,40	30,15
Na <sub>2</sub> O.....	1,42	0,26	3,82	5,90	0,24	0,06	tr.	tr.	tr.
K <sub>2</sub> O.....	2,11	1,88	0,93	tr.	7,60	0,28	tr.	tr.	tr.
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> .....	1,78	1,38	0,16	0,58	0,67	1,13	0,84	1,20	1,50
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> .....	0,14	0,06		0,32	0,22	0,14	0,18	0,11	0,03
CO <sub>2</sub> .....	0,02	0,07	n. d.	tr.	0,44	1,41	43,92	44,50	45,50
SO <sub>3</sub> .....	nt.	nt.	n. d.	tr.	nt.	nt.	tr.	tr.	tr.
Cl <sup>-</sup> .....	0,10	0,08	n. d.	tr.	0,02	0,01	tr.	tr.	tr.
Total...	99,71	100,08	100,12	99,67	99,85	99,61	99,64	99,97	99,85
S. G....	2,92	3,05		3,00	2,67	3,00	2,76		

L'importance de ces différences suggère l'idée que la genèse de la carbonatite de Kibuye aurait été influencée par des facteurs particuliers. Des bancs de calcaire dolomitique (analyse I) affleurant à 1 km de distance,



il est vraisemblable que ce carbonate sédimentaire, mobilisé sous l'influence de l'ancien volcan, a joué un rôle dominant dans la formation du carbonate intrusif. Celui-ci serait un exemple de carbonatite d'origine syntectique.

TABLEAU II.  
Normes C. I. P. W.

	A.	B.	C.	D.	E.
Q.....	9,3	1,7	1,2	28,0	24,4
or.....	12,5	11,1	5,6	—	44,9
ab.....	11,2	1,6	32,3	49,9	2,0
an.....	29,8	41,8	18,9	1,2	16,4
C.....	—	—	—	3,2	8,1
	(62,8)	(56,2)	(58,0)	(82,3)	(95,8)
di { CaSiO <sub>3</sub> .... 1,0 } { MgSiO <sub>3</sub> ... 0,6 } 2,0 { FeSiO <sub>3</sub> ... 0,4 }	6,9 } 4,4 } 2,1 }	14,7 } 6,4 } 8,4 }	29,5	—	—
hy { MgSiO <sub>3</sub> ... 17,1 } { FeSiO <sub>3</sub> ... 10,3 } 27,4	15,0 } 7,0 }	2,3 } 3,0 }	5,3	—	0,8 } — }
mt.....	3,9	3,5	6,2	—	—
il.....	0,9	2,7	1,0	2,4	0,4
lm.....	—	—	—	12,1	0,1
ap.....	0,6	0,5	—	1,9	0,7
ru.....	—	—	—	0,1	0,2
hl.....	0,2	0,1	—	—	—
cc.....	—	0,2	—	—	1,0
	(35,0)	(42,4)	(42,0)	(16,5)	(3,2)
H <sub>2</sub> O <sub>±</sub> .....	97,8	98,6	100,0	98,8	99,0
	1,92	1,44	0,16	0,90	0,89

- A, Dolérite grenue; Kibuye, km 0,55, route vers poste administratif. (Analyse : C. Delmotte, S. G. C. B. R. U.)  
B, Dolérite avec nids de zoïsite; Kibuye, km 6,60, route vers Kisenyi. (Analyse : C. Delmotte, S. G. C. B. R. U.)  
C, Dolérite labradorique; Lukengere. [Analyste : S. Boubnoff in J. Thoreau (2).]  
D, Roche de contact, sodique; Kibuye, massif Nord. (Analyste : C. Delmotte, S. G. C. B. R. U.)  
E, Roche de contact, potassique; Kibuye, massif Nord. (Analyste : C. Delmotte, S. G. C. B. R. U.)  
F, Trémolite; Kibuye, massif Nord. (Analyste : C. Delmotte, S. G. C. B. R. U.)  
G, Carbonatite; Kibuye, massif Sud. (Analyste : G. Viseur, S. G. C. B. R. U.)  
H, Carbonatite; Kibuye, massif Nord. (Analyste : G. Viseur, S. G. C. B. R. U.)  
I, Dolomie sédimentaire; Kibuye. (Analyste : G. Viseur, S. G. C. B. R. U.)

(Service Géologique du Congo belge  
et du Ruanda-Urundi.)

(\*) Séance du 26 août 1957.  
(1) J. THOREAU, *Mém. Inst. Géol. Univ. Louvain*, 10, 1936, p. 435-463.  
(2) L. PEETERS, *Ann. Mus. R. Congo belge*, 16, 1956.  
(3) P. DE BÉTHUNE et A. MEYER, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1132.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence de l'hydrotropisme des plantules de Cuscuta gronovii Willd.* Note de M<sup>me</sup> **JOSETTE TRONCHET**, présentée par M. Raoul Combes.

Les jeunes tiges non encore fixées sur plante-hôte de *Cuscuta gronovii* présentent, lorsque leur ravitaillement en eau est insuffisant, un hydrotropisme positif qui oriente la direction des mouvements révolutifs et aboutit au contact de la plantule avec l'eau ou un objet humide.

Au cours de nos recherches sur les besoins en eau des plantules de *Cuscuta gronovii* Willd, nous avons été amenée à étudier leurs réactions à distance à l'eau ou aux objets imprégnés d'eau.

Nous cultivons les plantules, non plus sur un substrat humide comme nous l'avons fait jusqu'alors (<sup>1</sup>), mais sur du *sable sec* (sable de Fontainebleau lavé aux acides) ou sur une plaque de verre horizontale, nue et sèche. Nous montrerons dans des publications ultérieures que leur croissance est possible dans ces conditions anormales (sans sol et sans eau) pour peu qu'elles aient dépassé, au moment de la mise en place, les premiers stades de leur germination (plantules de 45 à 90 mm). Si les cultures sont faites en atmosphère saturée d'humidité, leur croissance est presque normale (elles peuvent atteindre 200 mm), elle est plus ou moins inhibée en atmosphère plus sèche.

Les plantules sont éclairées fortement par dessus au moyen de tubes « Phytor » donnant un éclairage de 3 500 lx au niveau du substrat. Dans les salles d'expérience la température se maintient à 20° et le degré hygrométrique à 90 % et nous éliminons autant que possible toute cause d'agitation de l'air ambiant.

*Expérience du « puits » dans le sable.* — De jeunes tiges de 60 mm de longueur sont posées à plat sur du sable pur, parfaitement meuble et sec, en couronne autour d'un « puits » placé au centre du récipient. Ce « puits » est constitué par un petit récipient cylindrique, plein d'eau et enfoncé dans le sable de sorte que seul le ménisque convexe de l'eau dépasse au-dessus du niveau du sable (*fig. 1*). La distance des plantules au « puits » varie, suivant les expériences, de 30 à 120 mm.

Dans les 2 h qui suivent la mise en place la région distale des plantules se redresse au-dessus du substrat par l'action combinée du géotropisme négatif et du phototropisme. Les mouvements révolutifs qui se produisent s'orientent nettement en direction du ménisque d'eau. Les zones distales en voie de croissance de toutes les plantules *tendent à converger vers la source d'humidité* et viennent finalement au contact de l'eau. Quelquefois l'une des plantules, n'ayant pas encore atteint l'eau, s'enroule à une autre

déjà arrivée au « puits » et ravitaillée en eau; elle paraît à partir de ce moment indifférente à l'hydrotropisme et se déplace sur le sable suivant une direction quelconque. Le contact avec un objet imprégné d'eau (une autre plantule dans ce cas) suffit à assurer une croissance normale aux plantules de *Cuscuta gronovii*.

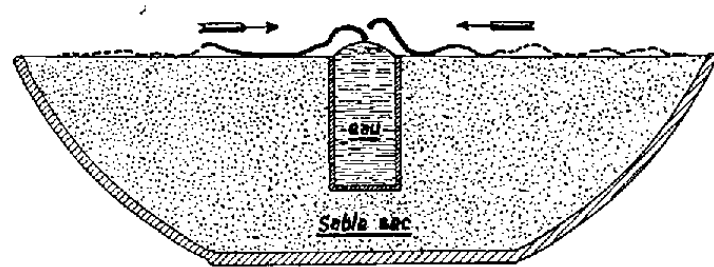


Fig. 1

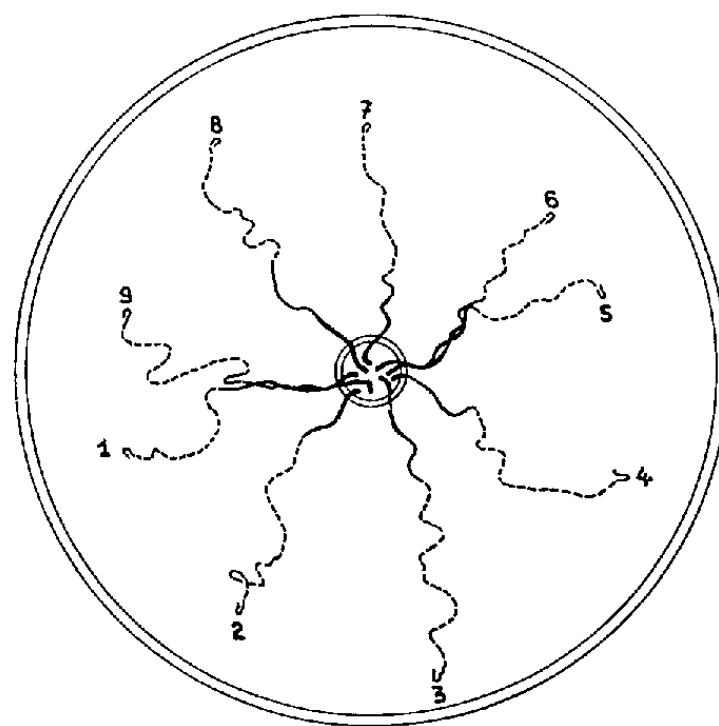


Fig. 2

Fig. 1. — Expérience du « puits » dans le sable. Schéma de la coupe diamétrale du montage.

Fig. 2. — Même expérience. Vue de dessus montrant le tracé des plantules le cinquième jour après la mise en place. Les chiffres donnent pour chaque plantule la position de départ. En trait interrompu : zones nécrosées reposant sur le sable sec; en trait plein : zones vivantes nutant au-dessus du substrat et convergeant vers le « puits ».

Dans d'autres expériences nous enlevons les plantules à mesure qu'elles atteignent le « puits » et nous les remplaçons par d'autres tenues en réserve et cultivées sur sable sec. Nous avons ainsi obtenu 43 résultats positifs pour 47 plantules. Il est d'ailleurs possible que les plantules réfractaires aient touché l'eau pendant les heures de nuit où leur surveillance a été interrompue et se soient écartées ensuite.

Le contact avec l'eau se produit quelquefois très tôt, par exemple 4 h après la mise en place pour des plantules très jeunes, ayant encore leur crochet et disposées assez près du « puits » (40 mm). Dans d'autres cas, les contacts ont lieu plus tardivement et s'échelonnent sur plusieurs jours.

*Expérience de contrôle.* — Nous avons procédé à des expériences de contrôle en laissant le « puits » vide et sec. Dans ce cas les mouvements des plantules ont des directions divergentes quelconques, certaines plantules tombent même hors du récipient.

Ainsi les plantules de *Cuscuta gronovii* Willd, lorsque l'eau est facteur limitant de leur croissance, réagissent à un gradient d'humidité et font montre d'une réaction hydrotropique positive très spectaculaire. Il ne

nous semble pas que des faits semblables aient été signalés pour d'autres tiges de plantes supérieures.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1259; *Ann. Sc. Univ. Besançon*, 2<sup>e</sup> série (Bot.), fasc. 6, 1955, p. 51-58 et 58-70.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Rôle respectif des feuilles et de la tige dans la production d'auxine diffusible chez le Lilas*. Note de M<sup>lle</sup> SUZANNE ALLARY, présentée par M. Raoul Combes.

Comme l'a déjà montré Thimann sur le Ginkgo, l'auxine diffusible du Lilas est produite dans les tiges, non dans les feuilles. Ces dernières fournissent seulement un précurseur qui est transformé ultérieurement. Privée de feuilles pendant deux jours, une tige ne contient plus d'auxine diffusible et est incapable d'en faire une nouvelle synthèse.

En 1949, Thimann étudiant le Ginkgo montrait que la libération d'auxine diffusible obéissait à des lois spéciales : les feuilles jeunes ou adultes ne libéraient jamais de substances de croissance à l'état actif; au contraire, les tiges, et non leur apex seul, étaient capables de transformer un précurseur fourni par les feuilles en auxine diffusible et dosable. Il soulignait l'originalité de ce type de synthèse qui paraissait alors isolé dans le règne végétal.

Il nous a paru intéressant de rechercher si le comportement du Ginkgo, jusqu'alors considéré comme exceptionnel, ne pouvait pas s'étendre à d'autres végétaux ligneux. La plupart des recherches dans ce domaine n'ont pas séparé les feuilles et la portion de tige sur laquelle elles sont fixées. Le résultat des recherches entreprises sur le Lilas fait l'objet de la présente Note.

1° *Les feuilles de Lilas isolées n'ont jamais libéré d'auxine diffusible par la base de leur pétiole*, même si on les applique en grand nombre sur un bloc d'agar en veillant à un excellent contact de la gélose et des surfaces de section coupées au rasoir.

Par exemple, après 6 h de diffusion sur gélose; les dosages d'auxine étant faits au « test *Avena* » de Went, il n'a été obtenu aucune courbure (donc pas d'auxine dosable) à partir de diffusion de paires de feuilles jeunes ou adultes, mesurant de 2 à 7 cm et prélevées du 28 mars 1957 au 19 avril 1957.

2° *Un segment de tige de Lilas portant une ou deux feuilles libère des quantités considérables d'auxine diffusible* et ceci même lorsque la surface de section assurant le contact de diffusion est équivalente à celle de l'ensemble des pétioles foliaires isolés dans les expériences précédentes.

Quand différents fragments de tige portent en même nombre des feuilles de même âge et de même dimension, la quantité d'auxine diffusible dépend de la longueur des segments de tige utilisés.

Par exemple, les résultats suivants ont été obtenus avec des segments de tige coupés juste au-dessus du deuxième nœud à partir du sommet, portant la paire de feuilles correspondantes et coupés plus ou moins bas du côté proximal dans l'entre-nœud. Les couples de dosage sont comparatifs, étant faits simultanément, et sur des segments portant des paires de feuilles aussi identiques que possible :

Dates des dosages.	Longueur	
	des segments.	Courbures obtenues.
28 mars 1957.....	30 mm	10° 8
	7	7 6
1 <sup>er</sup> janvier 1957.....	{ 38 »	14 3
	{ 5 »	11
	{ 45 »	11
	{ 5 »	0
13 avril 1957.....	50	14
	5	10

3° Pour une longueur donnée, les segments de tige de Lilas libèrent la même quantité d'auxine, qu'ils conservent leurs feuilles pendant la durée de la diffusion, ou que celles-ci aient été coupées au moment de la mise en diffusion. Ceci confirme que *l'auxine libre, dosée, vient de la tige et non des feuilles.*

Dates des dosages.	Courbures obtenues avec des segments de même longueur (4 à 5 cm)	
	avec feuilles.	feuilles enlevées au début de la mesure.
1 <sup>er</sup> avril 1957.....	14° 3	14° 6
	11	10 9
13 avril 1957.....	14	13 4
19 avril 1957.....	13 8	13 2

4° Si deux jours avant les expériences on décapite et l'on effeuille les rameaux, les segments de tige ne laissent plus diffuser d'auxine.

Par exemple, des dosages d'auxine faits au « test *Avena* » de Went, réalisés du 19 avril 1957 au 17 mai 1957 et effectués avec des segments de tige de 5 mm de longueur ayant au préalable diffusé pendant 6 h sur de la gélose, n'ont donné aucune courbure (donc pas d'auxine dosable).

On doit donc penser que, comme chez le Ginkgo, les feuilles de Lilas fournissent un précurseur qui est transformé dans les tissus caulinaires; ce précurseur n'étant pas renouvelé dans l'expérience présente, la tige ne synthétise plus de substance dosable.

5° Le précurseur est fourni aussi bien par les très jeunes limbes du sommet que par les feuilles adultes ou de grande taille. Toutefois lorsque les jeunes limbes mesurent moins de 0,5 cm la quantité d'auxine diffusible est plus faible. Ce fait est à rapprocher des résultats montrant l'inaptitude des plus jeunes feuilles à inhiber les bourgeons axillaires sous-jacents chez le Lilas <sup>(1)</sup>.

Ces expériences détaillées n'ont été réalisées que sur le Lilas, mais des sondages partiels nous laissent prévoir un comportement analogue du Troène et de l'Aucuba. Des recherches ultérieures tendront à montrer le degré de généralité de ce comportement.

(1) P. CHAMPAGNAT, *Rev. Gén. Bot.*, 62, 1955, p. 325.

ALGOLOGIE. — *Sur un biotope marin favorable aux Chrysophycées benthiques.*

Note de M. FRANCIS MAGNE, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'exploration méthodique des côtes des environs de Roscoff a permis de découvrir un ensemble de Chrysophycées marines benthiques. Plusieurs espèces sont nouvelles, soit pour la flore française, soit pour la science. Cette florule est localisée dans certains estuaires, et ses représentants vivent pour la plupart en épiphytes sur diverses Algues et Phanérogames halophiles du sommet de la zone intercotidale.

Les Chrysophycées marines comprennent à la fois des formes nageuses ou flottantes (Coccolithacées, par exemple) et des formes benthiques qui, mis à part certains cas particuliers comme celui de *Chromulina psammobia* E. Fauré-Frémiet <sup>(1)</sup>, sont à l'état parenchymateux, filamenteux ou coccoïde. Les premières jouent un rôle capital dans la biologie des mers. Si les secondes n'ont au contraire qu'une importance économique limitée, par contre leur intérêt théorique est manifeste pour aider à la compréhension du groupe si divers des Chrysophycées, placé au carrefour du règne végétal et du règne animal.

Nos connaissances sur ces Algues benthiques ont été acquises jusqu'à ce jour en explorant :

1° les collections d'eau de mer conservées au laboratoire en cristallisoirs, ce qui a fourni toute une série de découvertes isolées;

2° la zone intercotidale en mer ouverte; les trouvailles à basse mer y semblent exceptionnelles; par contre, à la partie supérieure de la zone, on rencontre, sur les falaises crayeuses du Sud de l'Angleterre un groupement de sept espèces formant une ceinture de végétation parfaitement individualisée et définie <sup>(2)</sup>;

3° les bacs à eau de mer constamment courante des laboratoires maritimes; les résultats obtenus à la Station biologique de Roscoff sont parti-

culièrement encourageants, et cinq espèces filamenteuses ou coccoïdes y ont déjà été rencontrées <sup>(3)</sup>.

Par une prospection méthodique de la côte aux alentours de Roscoff, j'ai tenté de retrouver dans la nature les espèces rencontrées dans l'Aquarium de recherches de la Station biologique. Ces efforts, toujours infructueux jusqu'à présent tant qu'il s'est agi des grèves et des rochers maritimes, viennent d'aboutir à la découverte d'un quatrième biotope à Chrysophycées marines.

Ce biotope n'est autre que le schorre de certains estuaires (de la rivière du Faou, de la Penzé, de l'Aber Benoît) ou de certains fonds de baies (anse de Térénez), à un niveau élevé de la zone intercotidale correspondant à peu près à l'ensemble des ceintures du *Fucus spiralis*, du *Pelvetia canaliculata* et du *Verrucaria maura*. Au point de vue des Chrysophycées, le schorre semble n'avoir été que très peu exploré jusqu'à présent, sauf peut-être par W. Conrad <sup>(4)</sup> qui s'est intéressé surtout aux espèces nageuses des mares et non au benthos. Or celui-ci renferme une florule plus riche que celle de n'importe quel autre biotope étudié jusqu'ici, puisqu'il a été possible d'y observer déjà huit espèces dont deux sont nouvelles pour la science et trois autres pour la flore française.

Si certaines espèces se rencontrent en colonies macroscopiques (bien que très petites) sur la vase consolidée, la plupart vivent à l'état d'individus isolés ou de colonies microscopiques épiphytes sur les bases mortes ou vivantes du *Juncus maritimus* et de l'*Obione portulacoides*, sur diverses petites Algues (Entéromorphes, *Bostrychia scorpioides*, *Catenella repens*) et surtout sur les frondes d'un minuscule *Fucus*, distribué jadis par les frères Crouan sous le nom de *F. vesiculosus* var. *baltica* J. Ag. <sup>(5)</sup>, mais qui semble plutôt en être la var. *muscoïdes* Cotton. Les préparations ont été faites en râclant systématiquement la surface de ces supports et en montant le produit obtenu dans une goutte d'eau de mer.

Les espèces observées sont les suivantes :

*Chrysomeris ramosa* Carter, 1937;

*Nematochrysis hieroglyphica* Waern, 1952;

*Chrysotila lamellosa* Anand, 1937;

*Chrysosphæra aurea* nov. sp. (cellules à deux-trois plastes pourvus chacun d'un pyrénôïde; zoospore uniplastidée astigmatée);

*Apistonema æstuari* nov. sp. (cellules à deux plastes pourvus chacun d'un pyrénôïde; zoospore uniplastidée astigmatée);

*Apistonema submarinum* P. A. Dangeard, 1934;

*Apistonema pyrenigerum* Pascher, 1931;

*Ruttnera chadefaudii* Bourrelly et Magne, 1953.

Il est remarquable de constater que, parmi ces huit espèces, les trois dernières seulement ont déjà été rencontrées à Roscoff dans l'Aquarium

de recherches; d'autre part, les trois premières n'ont encore, à ma connaissance tout au moins, jamais été signalées en France, ni même revues depuis leur description originale.

Les deux espèces nouvelles feront l'objet d'une description plus complète dans une autre publication.

(<sup>1</sup>) *Bull. biol. Fr. Belg.*, 84, 1950, p. 207-214.

(<sup>2</sup>) P. L. ANAND, *J. Bot.*, (London), 1937 (suppl. II), p. 1-51.

(<sup>3</sup>) F. MAGNE, *Rev. gén. Bot.*, 61, 1954, p. 389-414.

(<sup>4</sup>) *Bull. Mus. Hist. nat. Belg.*, 16, (1), 1939.

(<sup>5</sup>) P. L. et H. M. CROUAN, *Algues marines du Finistère*, exsicc. 1852.

(Laboratoire Lacaze-Duthiers, Roscoff, Finistère.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Incorporation et dégradation de la méthionine par le cristallin de bovidés*. Note de MM. **PAUL MANDEL**, **ULRICH DARDENNE** et **ANDRÉ LESSINGER**, présentée par M. René Fabre.

Le cristallin en survie incorpore la méthionine-<sup>35</sup>S. Cet acide aminé est également dégradé par le cristallin jusqu'au stade de sulfate en passant par la cystine.

Dans le but de définir l'état dynamique des protéines du cristallin, nous avons recherché le rythme d'incorporation de la méthionine dans les protéines de cet organe. Nous avons alors constaté que le cristallin peut dégrader la méthionine jusqu'au stade de sulfate et avons isolé quelques produits de cette dégradation.

Nos six essais ont porté sur des cristallins de lapins prélevés aseptiquement et maintenus en survie à 37° pendant 24 h sous un courant d'air (95 %) et CO<sub>2</sub> (5 %) dans le milieu de J. F. Morgan et coll. (<sup>1</sup>) contenant 1 ‰ de glucose et additionné de 1 µC de méthionine marquée au <sup>35</sup>S par millilitre. Le milieu de survie est renouvelé toutes les 6 h. Les manipulations sont effectuées aseptiquement; l'appareillage [appareil de F. C. Merrian et V. E. Kinsey (<sup>2</sup>)] et la solution de Morgan sont stérilisés. Afin d'éviter tout danger de contamination, nous avons ajouté à cette dernière par millilitre, soit 3 unités de pénicilline, soit 0,3 µg de chloramphénicol, soit les deux antibiotiques ensemble.

Au bout de 24 h, les cristallins lavés avec le liquide de Morgan (<sup>1</sup>) — (sans méthionine marquée) — complété par 3 mg de méthionine ordinaire pour 100 ml, sont traités par une solution d'acide trichloracétique (TCA) à 10 %. La fraction acido-soluble est séparée par centrifugation. Le culot a subi des lavages répétés successivement avec le TCA à 1 %, une solution de méthionine 1,5 mg % dans le TCA à 5 % et le TCA à 5 %. Finalement



le résidu protéique est soumis à un traitement par le TCA à 5 %, à 90° durant 10 mn, puis à des lavages répétés à l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage ne manifeste plus de radioactivité mesurable en couche mince. Ainsi, avons-nous cherché à éliminer les possibilités d'erreur pouvant résulter d'une fixation de la méthionine- $^{35}\text{S}$  sur les molécules protéiques autrement que par des liaisons peptidiques intramoléculaires. Le produit restant est alors hydrolysé par cent fois son poids de  $\text{ClH}_6\text{N}$  contenant 10 % d'acide formique, pendant 24 h à 115°. La fraction acido-soluble et l'hydrolysât protéique sont traités selon la technique de M. K. Gaitonde et D. Richter <sup>(3)</sup>. L'identité des composés isolés est vérifiée par chromatographie sur papier dans trois solvants (phénol-eau 80/20; butanol-acide acétique-eau 80/20/100; acide isobutyrique-eau 80/20), suivie de développement à l'aide de divers réactifs : nitroprussiate avant et après réduction, iodoplatinate <sup>(4)</sup>, ninhydrine <sup>(4)</sup> et nitrate mercurique <sup>(5)</sup>. Après élution des spots, les composés soufrés ont été oxydés à l'état de sulfate selon Gaitonde et Richter <sup>(3)</sup> et l'activité spécifique déterminée à l'état de sulfate de benzidine en couche mince avec des compteurs cloche de 2 mg/cm<sup>2</sup>; la distance entre la source radioactive et la fenêtre du compteur est de 1 cm.

Nous avons pu reconnaître dans le cristallin, après l'administration de méthionine- $^{35}\text{S}$ , six composés soufrés radio-actifs dont nous retiendrons seulement dans la présente Note la méthionine, la cystine et le sulfate.

La méthionine- $^{35}\text{S}$  a été identifiée dans la fraction acido-soluble et dans l'hydrolysât protéique après adsorption sur colonne d'« Amberlite 120 » suivie d'élution et de chromatographie sur papier.

La cystine- $^{35}\text{S}$  a été trouvée dans la fraction acido-soluble également après adsorption sur colonne suivie d'élution et de chromatographie sur papier (solvant phénol-eau). Étant donné les  $R_f$  très voisins de la cystéine et de son tripeptide le glutathion, le spot radioactif mis en évidence pouvait correspondre à l'un ou à l'autre de ces composés. Il en était de même après rechromatographie du spot ci-dessus dans le butanol acétique et l'acide isobutyrique. Aussi après cette double chromatographie, le composé radioactif a été réélué et hydrolysé par l'acide chlorhydrique et l'acide formique, puis rechromatographié sur papier en deux dimensions. Le nouveau spot radioactif obtenu présentait toutes les caractéristiques de la cystine : le  $R_f$ , la décoloration à l'iodoplatinate et la coloration au nitroprussiate après réduction.

Le sulfate a été identifié par son comportement chromatographique sur colonne, par son  $R_f$  dans les trois solvants cités et par la précipitation à l'état de sulfate de benzidine et de sulfate de baryum.

Après minéralisation des spots, nous avons relevé les activités spécifiques moyennes suivantes exprimées en coups par minute (c/mn) par 100 µg. Dans la fraction acido-soluble : méthionine, 8 300 c/mn; cystine, 1290 c/mn;

sulfate, 420 c/mn. Dans la fraction protéique : méthionine, 1400 c/mn; cystine, 240 c/mn. En somme, on trouve une incorporation active de la méthionine et non négligeable de la cystine qui en dérive. Comme il fallait s'y attendre, l'activité spécifique la plus faible est celle du sulfate dont l'activité témoigne de l'aptitude du cristallin à l'oxydation totale du soufre de la méthionine.

Nous reviendrons ultérieurement sur d'autres composés au sujet desquels nous avons de fortes présomptions qu'ils se forment au cours de la dégradation de la méthionine tels la cystathionine, l'homocystine, l'acide cystéique et la taurine. De même, la question si la cystine radioactive trouvée dans la fraction acido-soluble correspond à l'acide aminé ou à son tripeptide sera examinée ultérieurement.

*En résumé*, le cristallin qui incorpore la méthionine est capable d'en assurer l'oxydation complète ou partielle en passant par le stade de cystine.

(<sup>1</sup>) J. F. MORGAN, H. J. NORTON et R. C. PARKER, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **73**, 1950, p. 1.

(<sup>2</sup>) *Arch. Ophthalm.*, **43**, 1950, p. 970.

(<sup>3</sup>) *Biochem. J.*, **59**, 1955, p. 690.

(<sup>4</sup>) G. TOENIS et J. J. KOLB, *Anal. Chem.*, **23**, 1951, p. 823.

(<sup>5</sup>) A. E. PASIEKA et J. F. MORGAN, *Biophys. Acta*, **18**, 1955, p. 236.

(*Institut de Chimie biologique et Clinique ophtalmologique,  
Faculté de Médecine, Strasbourg et Universitätsaugenklinik, Bonn.*)

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

---

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

---

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUILLET 1957.

(*Suite et fin.*)

*Ueber die morphologische Deutung der Flossenstacheln einiger Hai-fische*, von BERNHARD PEYER, in *Mitteilung der Naturforschenden Gesellschaft in Bern*, Neue Folge, Band 14. Bern, Paul Haupt, 1957; 1 fasc. 23 cm.

*Tour d'horizon. Colloque pédagogique de Nhatrang. Sciences naturelles*. Numéro spécial mai-juin 1957, n° 23. Saïgon, Mission française d'enseignement et de coopération culturelle; 1 fasc. 27,5 cm.

Consiglio nazionale dell'ricerca. *Organizzazione generale del C. N. R. nel 1957*. Roma, 1957; 1 vol. 21,5 cm.

Haut commissariat de Madagascar et Dépendances. Travaux du Bureau géologique n° 80. *Carrières et matériaux de Madagascar*, par HENRI BESAIRIE et LÉON DELBOS. Tananarive, Service géologique, 1957; 1 vol. 32 cm.

Protectorat de la République française au Maroc. Direction de la production industrielle et des mines. Division des mines et de la géologie. Service géologique. *Notes et Mémoires* nos 123, 124 et 128, tomes 11, 12 et 13. *Notes du Service géologique du Maroc*. N° 126. *Les subdivisions du pliocène dans le Nord de l'Afrique (Algérie-Maroc) d'après les faunes de Mollusques continentaux*, par PAUL JODOT. N° 127. *Les gisements de manganèse volcanogènes de Tiouine (Infracambrien du Sud marocain). Étude pétrographique et métallogénique*, par JEAN BOULADON et GEORGES JOURAVSKY, avec la collaboration de CHRISTIAN COLSON. Rabat, Éditions du Service géologique du Maroc, 1955; 5 vol. 25 cm.

*Carte géologique de la terminaison occidentale de l'Anti-Atlas. Région de Goulimine et du Dra-inférieur*. Échelle 1/200 000<sup>e</sup>. Levées géologiques effectuées par G. CHOUBERT, G. COLO, J. HINDERMEYER, H. HOLLARD, P. KUNTZ, M<sup>lle</sup> M.-L. PETITOT, H. SALVAN, R. AMBROGGI, R. BOURGIN, P. TALASSE. Rabat, Service géologique du Maroc; 1 planche 111 × 76 cm.

*Structure géologique de la partie occidentale du massif cristallin d'Aldan*, par E. M. LAZ'KO, 1956; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

*Structure géologique de la partie Sud-Est de la région orientale du lac Baïkal*, par V. N. KOZERENKO, 1956; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

*Cahiers de synthèse organique. Méthodes et tableaux d'application*. Vol. I, par JEAN MATHIEU et ANDRÉ ALLAIS. Préface de CHARLES DUFRAISSE. Paris, Masson, 1957; 1 vol. 22,5 cm.

*Principe de synthèse organique. Introduction au mécanisme des réactions*, par JEAN MATHIEU et ANDRÉ ALLAIS. Préface de CHARLES DUFRAISSE. Paris, Masson, 1957; 1 vol. 22,5 cm.

*Les Champignons d'Europe*, par ROGER HEIM. Tome I : *Généralités. Partie descriptive : Ascomycètes*. Tome II : *Partie descriptive : Basidiomycètes*. Paris, Éditions N. Boubée, 1957; 2 vol. 19,5 cm.

*Évolution et nutrition*, par MAURICE ROSE et PIERRE JORE D'ARCES. Paris, Vigot Frères, 1957; 1 fasc. 24 cm.

*Les caractères des organismes vivants*, par MAURICE ROSE, in *La science vivante*. Paris, Presses universitaires de France; 1 vol. 19 cm.

*Steroid homeostasis hypophysis and Tumorigenesis*, by ALEXANDER LIPSCHUTZ. With Forewords by CHARLES HUGGINS and ALEX HADDOW. Cambridge, W. Heffer and Sons, 1957; 1 vol. 22 cm.

*Anuário do Observatorio de S. Paulo*, 1957; 1 vol. 22,5 cm.

*Checklist of the Coleopterous Insects of Mexico, Central America, the West Indies, and South America*, by RICHARD E. BLACKWELDER. Washington, Smithsonian Institution, 1957; 1 vol. 23,5 cm.



# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 SEPTEMBRE 1957.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. LOUIS DE BROGLIE signale la présence de M. ASSÈNE DATZEFF, ancien doyen de la Faculté des Sciences de Sofia, professeur à cette Faculté, M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

HYDRAULIQUE. — *Recherches sur les cheminées d'équilibre déversantes.*

Note (\*) de MM. LÉOPOLD ESCANDE et JACQUES DAT.

Les résultats théoriques obtenus par l'emploi d'une méthode de calcul approché des chambres d'équilibre déversantes sont confirmés par l'expérience avec une bonne approximation.

Dans un travail antérieur <sup>(1)</sup>, l'un de nous a proposé une méthode analytique de calcul des chambres d'équilibre déversantes, basée sur une hypothèse simplificatrice.

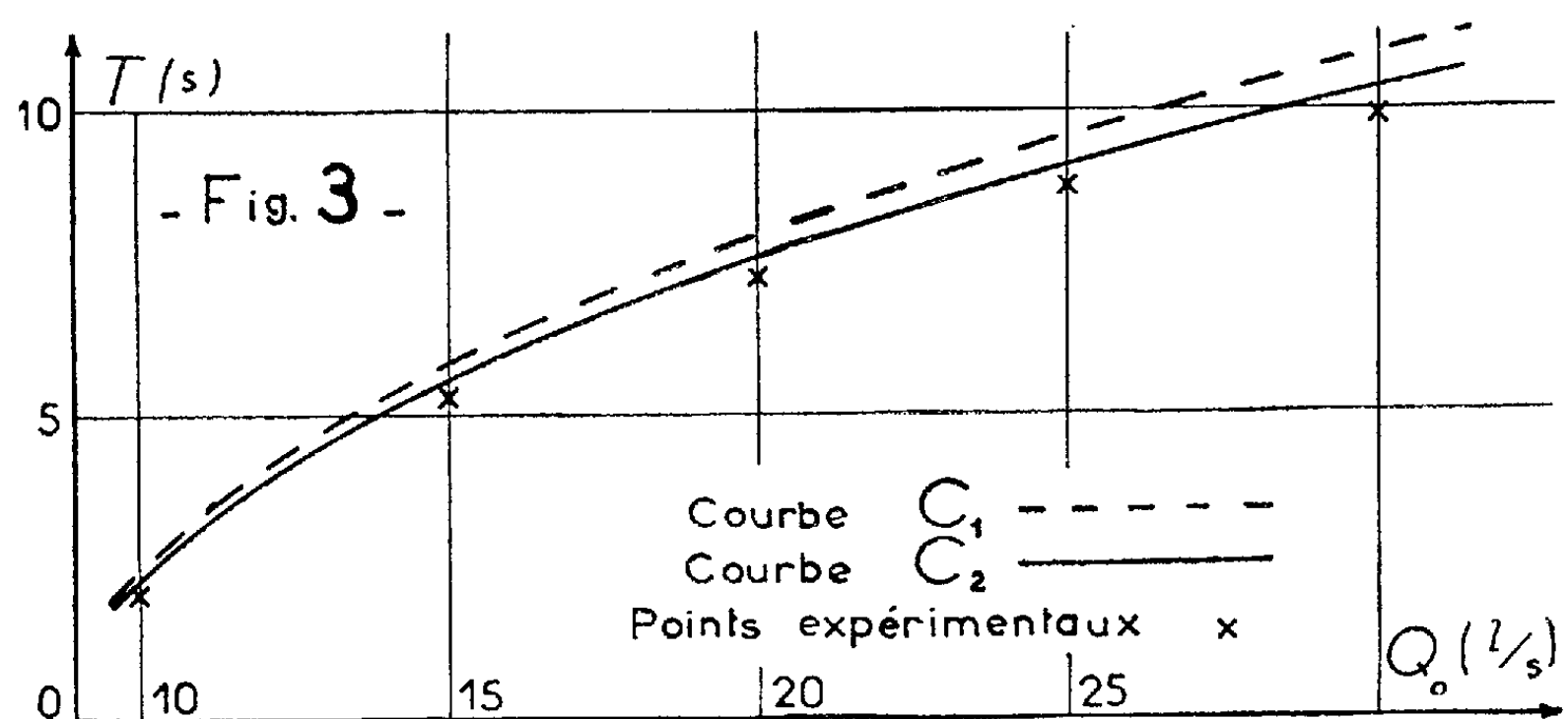
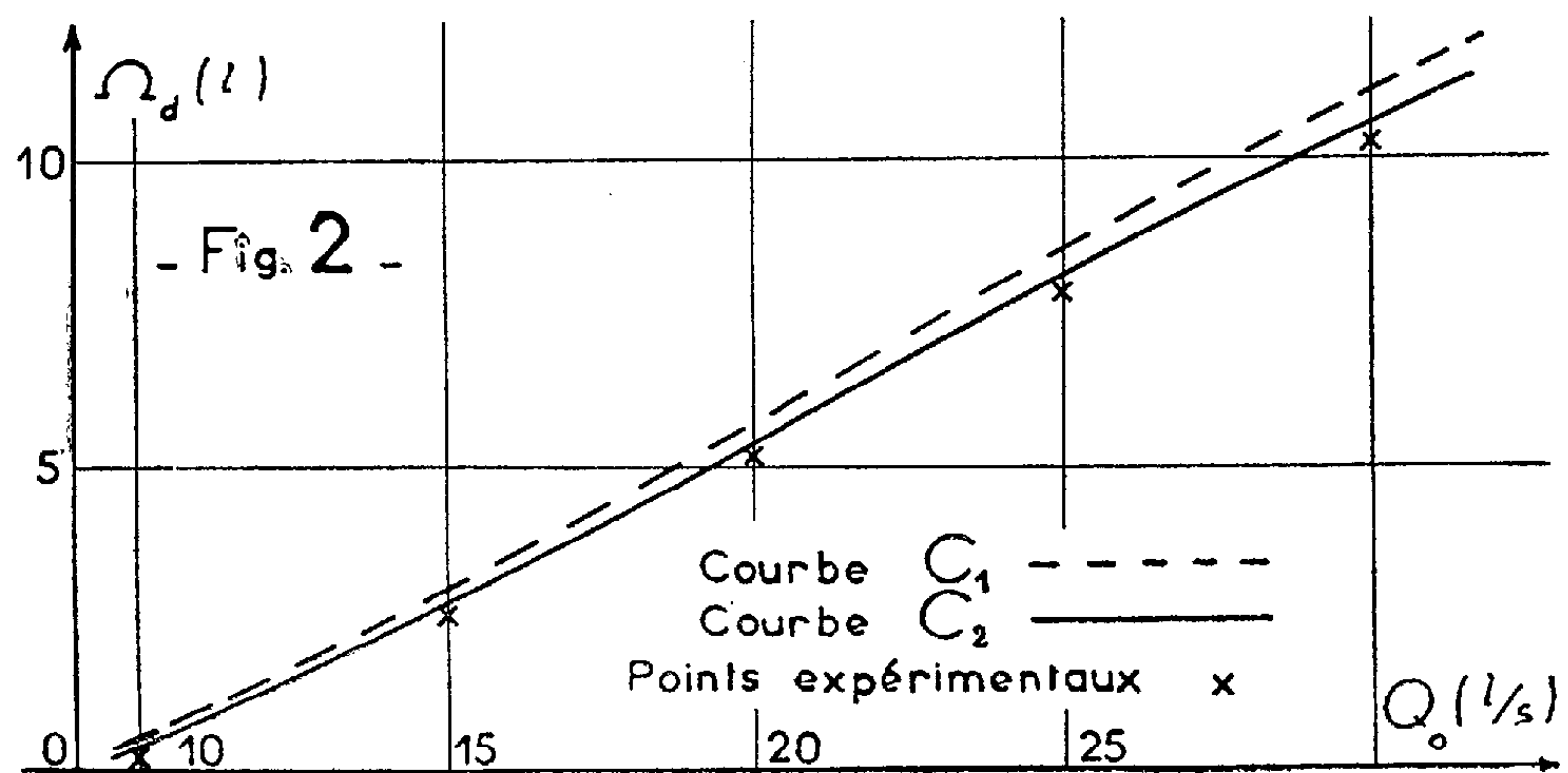
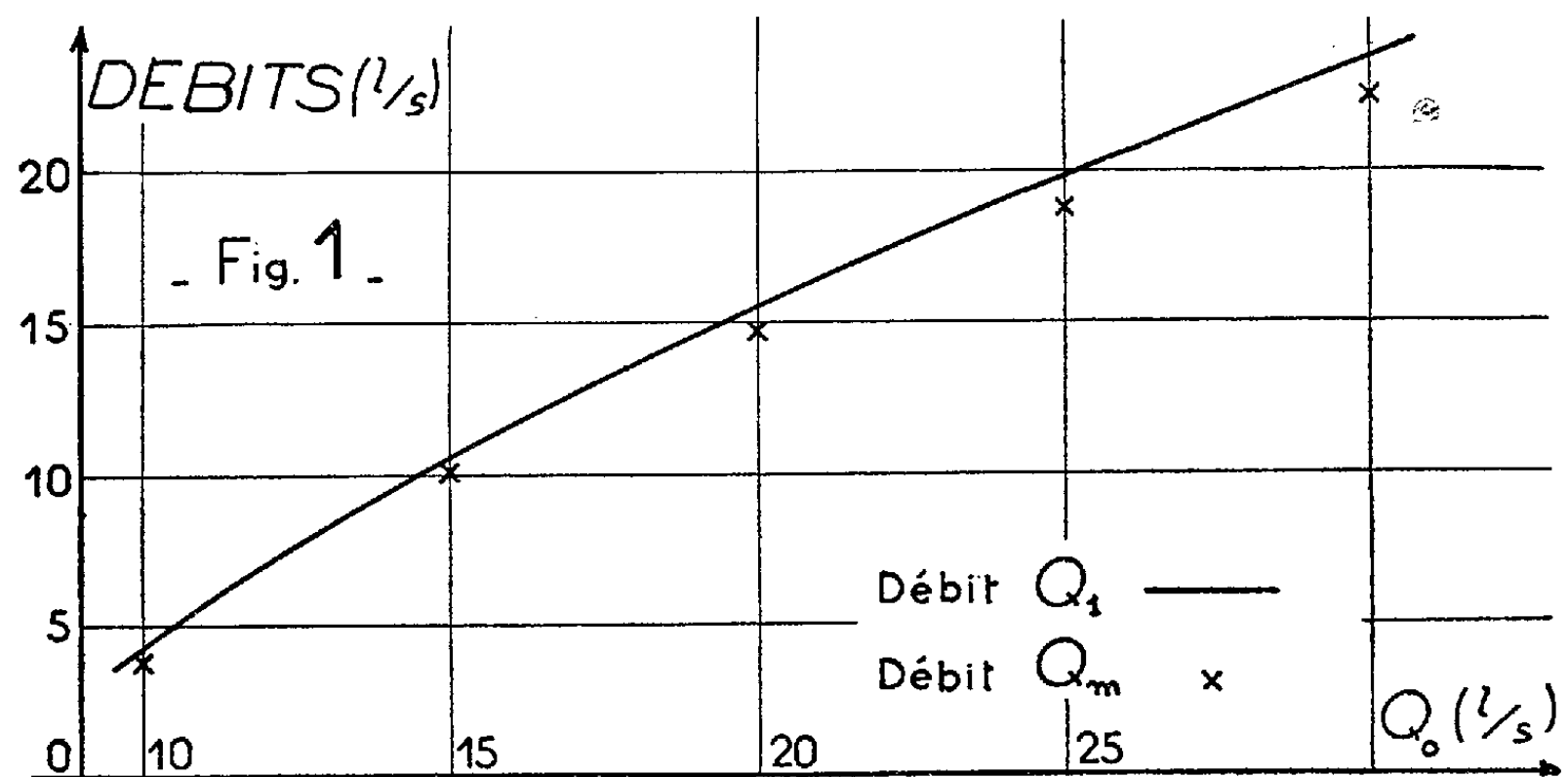
Celle-ci suppose que le plan d'eau dans la cheminée se fixe à partir de l'instant  $t_1$  où il atteint la cote A du seuil au-dessus du niveau statique (hypothèse I) ou la cote  $A + 0,5 h_1$  (hypothèse II),  $h_1$  désignant la charge nécessaire pour le déversement du débit  $Q_1$  qui arrive dans la chambre à l'instant  $t_1$ , à la suite d'un arrêt complet instantané du débit des turbines.

La comparaison des résultats obtenus avec ceux donnés par la méthode graphique habituelle avait déjà montré la concordance, toujours acceptable, est nettement meilleure pour l'hypothèse II que pour l'hypothèse I <sup>(1)</sup>.

Nous avons procédé à des expériences sur un modèle caractérisé par un déversoir pour lequel  $h_1$  atteint 3,5 cm pour la plus forte valeur de  $Q_0$ , soit 35 l/s.

Les débits sont mesurés par un déversoir étalonné; les déplacements du plan d'eau sont enregistrés électriquement au moyen d'un appareil étudié par l'un de nous <sup>(2)</sup>.

Le volume total déversé  $\Omega_d$  est recueilli dans un récipient de grande capacité et déterminé par pesée.



En modifiant la position du niveau statique, nous avons étudié quatre valeurs différentes de  $A$  : 3,80, 8,85, 13,60 et 18,65 cm.

Pour chacune d'elles, les manœuvres de fermeture instantanée ont été effectuées pour les cinq débits suivants  $Q_0$  relatifs au régime permanent initial : 10, 15, 20, 25 et 30 l/s.

Les résultats obtenus, pour les quatre valeurs de  $A$  étudiées, mettent en évidence les mêmes caractéristiques : dans cette Note, nous nous limiterons à l'examen des expériences relatives au seuil déversant de cote  $A = 18,65$  cm.

La figure 1 compare à la courbe des valeurs théoriques du débit  $Q_1$ , les valeurs expérimentales obtenues pour le débit maximum déversant  $Q_m$  : ces dernières résultent de l'enregistrement de la charge maximum atteinte au-dessus du seuil et d'un étalonnage préalable du déversoir en débit permanent. Comme il résulte des considérations théoriques,  $Q_1$  est toujours supérieur à  $Q_m$ , l'écart demeurant assez faible.

Sur la figure 2, les deux courbes théoriques  $C_1$  et  $C_2$  d'abscisse  $Q_0$ , d'ordonnée  $\Omega_d$ , ont été calculées au moyen de la méthode analytique approchée, avec l'hypothèse I pour  $C_1$ , et avec l'hypothèse II, pour  $C_2$ . On voit que les points expérimentaux se placent au-dessous des deux courbes, très près de la courbe  $C_2$ . On peut en conclure que les valeurs calculées correspondent à une erreur qui est toujours dans le sens de la sécurité et qui est beaucoup plus faible dans le cas de l'hypothèse II.

La figure 3 fournit des résultats de même sens en ce qui concerne la durée totale de déversement  $T$ . Les courbes théoriques  $C_1$  et  $C_2$  sont fournies par la méthode de calcul approchée avec les hypothèses respectives I et II : les points expérimentaux sont très voisins de la courbe  $C_2$ .

Ces résultats sont de même sens que ceux qui avaient été obtenus antérieurement dans la comparaison de la méthode analytique approchée et de la méthode graphique habituelle.

(\*) Séance du 9 septembre 1957.

(<sup>1</sup>) L. ESCANDE, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 338.

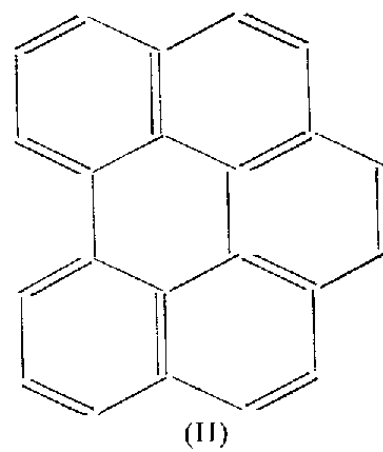
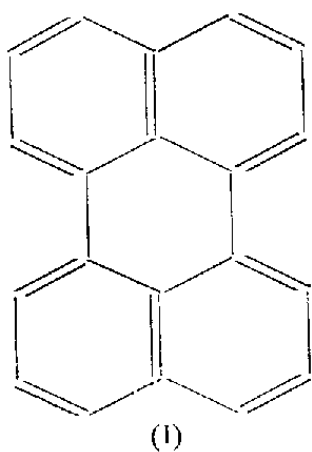
(<sup>2</sup>) J. NOUGARO, J. DAT et G. GIRALT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 30.

CANCÉROLOGIE. — *Sur l'activité cancérigène de dérivés méthylés du pérylène et du 1.12-benzopérylène*. Note de MM. ANTOINE LACASSAGNE, NGUYEN P. BUU-HOÏ et FRANÇOIS ZAJDELA.

Des homologues méthylés de ces deux hydrocarbures ont été préparés et leur action cancérigène recherchée. Le 3-méthylpérylène est inactif à ce point de vue, tandis qu'un méthyl-1.12-benzopérylène s'est montré manifestement actif.

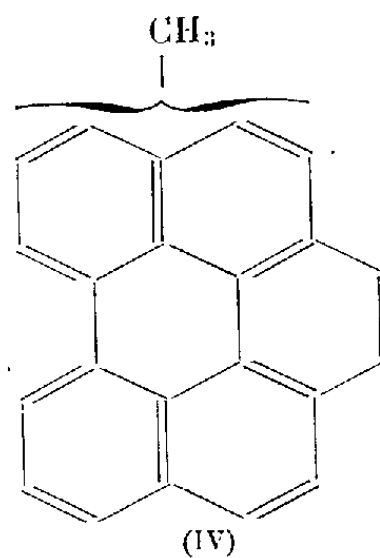
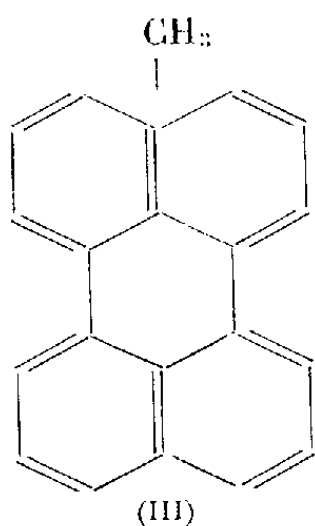
Le pérylène (I) et le 1.12-benzopérylène (II), qui existent normalement en quantités notables dans le goudron de houille (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>) ont été identifiés parmi

les hydrocarbures extraits de l'atmosphère de villes industrielles <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>. D'autre part, leur présence a été reconnue aussi bien dans la fumée de tabac <sup>(5)</sup> que dans celle du papier à cigarettes <sup>(6)</sup>.



L'étude des propriétés biologiques de ces deux hydrocarbures condensés a montré que le pérylène n'est pas cancérogène <sup>(7)</sup>, et que le 1.12-benzopérylène ne posséderait qu'à un très faible degré une activité de cette sorte <sup>(8)</sup>. Mais, dans les goudrons de provenances diverses ci-dessus mentionnées, les hydrocarbures polycycliques non substitués sont généralement accompagnés par des homologues méthylés <sup>(9)</sup>. D'autre part, on sait que l'introduction de groupements méthyles exalte souvent le pouvoir cancérogène des hydrocarbures de base <sup>(10)</sup>. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de rechercher si la méthylation du pérylène et du 1.2-benzopérylène ne ferait pas apparaître une activité cancérogène importante.

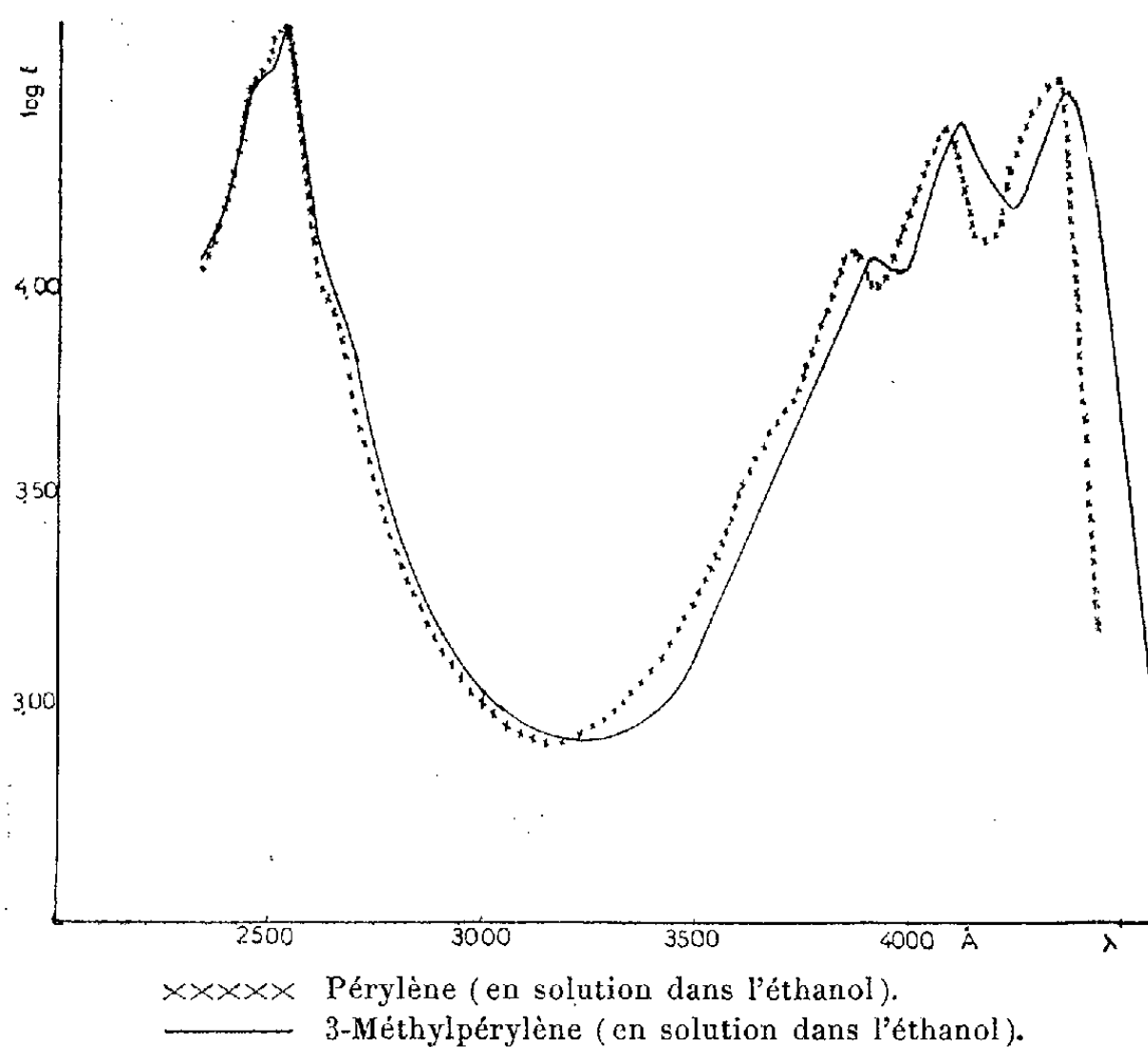
Les expériences ont porté sur le 3-méthylpérylène (III), et sur un méthyl-1.12-benzopérylène (IV) dans la molécule duquel le groupement méthyle doit se trouver soit en position 3, soit en position 4.



Ces deux hydrocarbures ont été préparés par synthèse totale <sup>(11)</sup>, et présentent de ce fait toutes garanties de non-contamination par des hydrocarbures voisins. La courbe ci-contre, réalisée à l'Institut du Radium par B. Muel, montre le spectre d'absorption du 3-méthylpérylène dans l'ultraviolet; elle offre assez peu de différence avec l'absorption du pérylène lui-même.

Tous les animaux utilisés étaient des souris âgées de 5 mois, appartenant à la lignée XVII de l'Institut du Radium.

Dans le cas du 3-méthylpérylène, deux lots de 10 animaux ont reçu le produit : l'un sous la peau (trois injections à un mois d'intervalle, de 0,6 mg dissous dans l'huile d'olive stérilisée et neutralisée); l'autre sur la peau (deux badigeonnages hebdomadaires avec une solution à 0,5 % dans l'acétone). Les 10 animaux de ce dernier lot sont tous vivants après 15 mois de traitement, en bon état, et sans avoir présenté d'épilation. Parmi les injectés, cinq sont morts sans tumeur, entre les 178<sup>e</sup> et 217<sup>e</sup> jours après le début du traitement; cinq sont encore vivants après 15 mois. Ainsi donc, l'introduction d'un groupement méthyle en position 3 dans la molécule du pérylène n'a pas suffi à faire apparaître de pouvoir cancérogène observable.



Dans le cas du méthyl-1.12-benzopérylène, le faible rendement d'une préparation coûteuse et laborieuse a contraint à n'expérimenter que sur un seul lot de 10 souris : unique injection sous-cutanée de 0,6 mg dans l'huile d'olive. Quatre sarcomes au lieu d'injection se sont développés après des latences de 236 à 360 jours. Un cinquième animal est mort porteur d'une volumineuse tumeur pulmonaire, 430 jours après l'injection. Les cinq dernières souris survivent, apparemment indemnes, après 15 mois. Ainsi, contrairement au cas précédent, l'introduction d'un radical méthyle dans la molécule du 1.12-benzopérylène conduit à un hydrocarbure d'activité cancérogène assez prononcée.

(<sup>1</sup>) J. W. COOK, C. L. HEWETT et I. HIEGER, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 395.

(<sup>2</sup>) J. W. COOK, *J. Soc. Chem. Industry Trans.*, 64, 1945, p. 27.



- (<sup>3</sup>) P. KOTIN, H. L. FALK, P. MADER et M. THOMAS, *A. M. A. Arch. Indust. Hyg.*, **2**, 1954, p. 153.
- (<sup>4</sup>) B. D. TEBBENS, J. T. THOMAS et M. MUKAI, *A. M. A. Arch. Indust. Hyg.*, **14**, 1956, p. 413.
- (<sup>5</sup>) R. L. COOPER et A. J. LINDSEY, *Brit. J. Cancer*, **9**, 1955, p. 304.
- (<sup>6</sup>) R. L. COOPER, J. A. S. GILBERT et A. J. LINDSEY, *Brit. J. Cancer*, **9**, 1955, p. 442.
- (<sup>7</sup>) J. W. COOK, I. HIEGER, E. L. KENNAWAY et W. V. MAYNEORD, *Proc. Roy. Soc., B*, **111**, 1932, p. 455.
- (<sup>8</sup>) Résultats inédits de E. L. KENNAWAY, cités par R. L. COOPER et A. LINDSEY, *loc. cit.*
- (<sup>9</sup>) J. A. S. GILBERT et A. J. LINDSEY, *Brit. J. Cancer*, **10**, 1956, p. 642.
- (<sup>10</sup>) Cf. J. L. HARTWELL, *Survey of compounds which have been tested for carcinogenetic activity*, U. S. A. Public Health Service, Washington, 1951.
- (<sup>11</sup>) N. P. BUU-HOÏ et C. T. LONG, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **75**, 1956, p. 1121.

M. **ROBERT COURRIER** dépose sur le bureau les volumes VI et VII des *Comptes Rendus de l'Académie Nationale des XL*, où se trouvent relatées les Cérémonies qui eurent lieu à Rome, le 6 juin 1956, en commémoration du centenaire de la mort d'AVOGADRO et au cours desquelles il eut l'honneur de remettre une adresse de l'Académie des Sciences.

M. **LOUIS LEPRINCE-RINGUET** présente un Ouvrage de M. DAVID HALLIDAY, *Introduction à la physique nucléaire*, traduit de l'américain, par R. BARJON, dont il a écrit la préface.

M. **ALBERT PORTEVIN** présente l'Ouvrage suivant : *Ingeniörsvetenskapsakademien. Ledamotsförteckning*, Stockholm, janvier 1955.

### CORRESPONDANCE.

MM. **VICTOR FREDERICK WEISSKOPF** et **DIMITRI SKOBELTZYNE**, élus Correspondants pour la Section de physique, adressent des remerciements à l'Académie.

L'Académie est informée du **SYMPOSIUM INTERNATIONAL OF THE ANNEALING OF LOW CARBON STEEL**, à Cleveland, Ohio, les 29 et 30 octobre prochains.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1<sup>o</sup> Annales de l'Institut Océanographique, publiées sous la direction de M. LOUIS FAGE. Tome XXXIII, fasc. 4. *Étude expérimentale de la production de*

*carbonates par les bactéries des vases de la baie de Villefranche-sur-Mer*, par CLAUDE LALOU.

2° Direction Fédérale des Mines et de la Géologie de l'Afrique occidentale française. *Cartes géologiques de la Côte d'Ivoire, Togo-Dahomey; Mauritanie*, avec deux notices explicatives.

3° *Region del Cerro Bayo y sus alrededores*, par JULIO C. REYES.

4° *Contribution à l'étude analytique et biochimique des œstrogènes naturels*, par C. HEUSGHEM.

5° *The gravity field and the structure of the earth's crust in Georgia* (en langue russe), par B. K. BALAVADZE.

6° Documentation Mathématique. Textes publiés sous la direction de M. PAUL BELGODÈRE. *Inventaire collectif des périodiques mathématiques*. Fasc. 36, n° 1 et fasc. 37, n° 2, relevé par M. JEAN PELTIER. (Multicopies).

7° *Revista Latinoamericana de Anatomia Patologica*. Organo de la Sociedad Latinoamericana de Anatomia Patologica. Vol. I, n° 1.

8° Ministerio de Agricultura de Colombia, oficina de investigaciones especiales, n° 1 *Como Aumentar la produccion de Maiz en Colombia*, par U. J. GRANT, RICARDO RAMIREZ, ROBERTO ASTRALAGA, CLIMACO CASSALETT et MANUEL TORREGROZA.

9° Enseignement supérieur et recherches scientifiques aux Pays-Bas. *Bulletin de la Fondation des Universités néerlandaises pour la Coopération internationale*. Vol. I, nos 1 et 2, 1957.

10° *Smithsonian contributions to Astrophysics*. Vol. I et II, n° 1.

GÉOMÉTRIE. — *Une interprétation géométrique des équations qui déterminent la connexion affine en fonction du tenseur fondamental en Théorie unitaire du champ*. Note (\*) de M<sup>me</sup> FRANÇOISE MAURER-TISON, transmise par M. Joseph Pérès.

Le système des équations de connexion s'interprète comme liant le transport d'un vecteur covariant le long d'un chemin quelconque relativement à la connexion  $\bar{L}_{\beta\gamma}^\alpha = L_{\gamma\beta}^\alpha$  et le transport d'un vecteur contravariant relativement à la connexion  $L_{\beta\gamma}^\alpha$  le long du même chemin. On en déduit une relation entre les groupes d'holonomie des deux connexions associées  $L$  et  $\bar{L}$ .

1. Soit une variété différentiable  $V_n$  de classe  $C^2$ ,  $C^4$  par morceaux, munie d'un champ de tenseurs  $g_{\alpha\beta}$  de classe  $C^1$ ,  $C^3$  par morceaux, et d'une connexion affine arbitraire  $L$  de coefficients  $L_{\beta\gamma}^\alpha$  continus et de classe  $C^2$  par morceaux :

a. en chaque point de  $V_n$  on suppose que la matrice  $(g_{\alpha\beta})$  admet une matrice inverse notée  $(g^{\alpha\beta})$ , et que la forme quadratique  $g_{\alpha\beta}X^\alpha X^\beta$  est non dégénérée et de type hyperbolique normal;

b. Les éléments géométriques  $g_{\alpha\beta}$  et  $L_{\beta\gamma}^\alpha$  sont astreints aux « équations de

champ » qu'on déduit d'un principe variationnel <sup>(1)</sup>. Parmi ces équations se trouve le système

$$(1.1) \quad \partial_\rho g^{\alpha\beta} + L_{\sigma\rho}^\alpha g^{\sigma\beta} + L_{\rho\sigma}^\beta g^{\alpha\sigma} = 0$$

dont on a pu établir <sup>(2)</sup> qu'il détermine univoquement la connexion affine à partir du tenseur fondamental sauf dans un cas exceptionnel. Dans le cas particulier d'un tenseur fondamental  $g_{\alpha\beta}$  symétrique, les  $L_{\beta\gamma}^\alpha$  déterminés par (1.1) sont les coefficients de la connexion riemannienne de  $V_4$  et (1.1) exprime simplement que la différentielle absolue du tenseur métrique dans cette connexion est nulle. Dans le cas général, comment se traduit géométriquement sur  $V_4$  la relation entre le tenseur fondamental et la connexion? C'est ce problème, de géométrie différentielle pure, que je me propose d'étudier dans cette Note.

2. Soit un champ de vecteurs covariants  $v_\beta$  (de classe  $C^1, C^3$  par morceaux). Multiplions les deux membres de (1.1) par  $v_\beta$ , et faisons passer  $v_\beta$  sous le signe  $\partial_\rho$  au premier terme. Il vient

$$(2.1) \quad \partial_\rho (g^{\alpha\beta} v_\beta) + L_{\sigma\rho}^\alpha g^{\sigma\beta} v_\beta - g^{\alpha\beta} (\partial_\rho v_\beta - L_{\rho\beta}^\sigma v_\sigma) = 0.$$

Soit  $D_\rho$  (resp.  $\bar{D}_\rho$ ) le symbole de dérivation covariante associé à la connexion  $L$  (resp.  $\bar{L}$ , de coefficients  $\bar{L}_{\beta\gamma}^\alpha = L_{\gamma\beta}^\alpha$ ). (2.1) s'écrit

$$(2.2) \quad D_\rho (g^{\alpha\beta} v_\beta) - g^{\alpha\beta} \bar{D}_\rho v_\beta = 0,$$

(1.1) et (2.2) sont équivalents. De manière tout à fait analogue on obtiendrait encore le système équivalent

$$(2.3) \quad \bar{D}_\rho (g^{\alpha\beta} v_\alpha) - g^{\alpha\beta} D_\rho v_\alpha = 0.$$

### 3. L'application

$$\psi_1: v \rightarrow u,$$

où  $v$  est un vecteur covariant au point  $x$  de composantes  $v_\beta$  et  $u$  le vecteur contravariant au même point, de composantes

$$u^\alpha = g^{\alpha\beta} v_\beta$$

est un isomorphisme de l'espace vectoriel  $T_x^*$ , dual de  $T_x$ , sur  $T_x$  (espace vectoriel tangent en  $x$  à  $V_4$ ). De même pour l'application

$$\psi_2: v \rightarrow w, \quad \text{avec} \quad w^\beta = g^{\alpha\beta} v_\alpha.$$

Ceci dit, considérons un chemin quelconque  $x(t)$  [ $x(0) = x_0, x(1) = x_1$ ] et donnons-nous arbitrairement un vecteur initial  $v_\beta(0)$  au point  $x_0$ . Transportons ce vecteur relativement à la connexion  $\bar{L}$  le long du chemin  $x(t)$ ; c'est-à-dire que nous devons intégrer le système différentiel

$$(3.1) \quad \frac{\bar{D} v_\beta}{dt} = 0$$

pour la valeur initiale  $v_\beta(0)$ . Or d'après (2.2), si (3.1) est vérifié, on a aussi

$$(3.2) \quad \frac{Du^\alpha}{dt} = 0,$$

nous avons donc en même temps transporté le long de  $x(t)$  relativement à  $L$  le vecteur contravariant  $u$  associé à  $v$  par l'isomorphisme  $\psi_1$ . Réciproquement, si (3.1) entraîne (3.2) pour tout vecteur initial  $v_\beta(0)$  et tout chemin  $x(t)$ , le tenseur fondamental et la connexion sont liés par le système (1.1). En effet, d'après (3.1)

$$(3.1') \quad \dot{x}^\rho [\partial_\rho v_\beta - L_{\rho\beta}^\sigma v_\sigma] = 0 \quad \left[ \dot{x}^\rho = \frac{dx^\rho}{dt} \right],$$

de même (3.2), où  $u^\alpha$  a été remplacé par sa valeur en fonction de  $v$  s'écrit

$$(3.2') \quad \dot{x}^\rho [\partial_\rho (g^{\alpha\beta} v_\beta) + L_{\sigma\rho}^\alpha g^{\sigma\beta} v_\beta] = 0.$$

Éliminons  $\dot{x}^\rho \partial_\rho v_\beta$  entre (3.1') et (3.2'); il vient en  $x_0$  :

$$\dot{x}^\rho [v_\beta \partial_\rho g^{\alpha\beta} + g^{\alpha\sigma} L_{\sigma\rho}^\beta v_\beta + L_{\sigma\rho}^\alpha g^{\sigma\beta} v_\beta] = 0.$$

Ce système, vérifié quels que soient  $v_\beta$  et  $\dot{x}^\rho$  n'est autre que (1.1).

THÉOREME. — *Sur la variété  $V_4$  satisfaisant aux hypothèses de la théorie unitaire du champ, les deux propositions suivantes sont équivalentes :*

1° *Le tenseur fondamental et la connexion sont liés par le système*

$$\partial_\rho g^{\alpha\beta} + L_{\sigma\rho}^\alpha g^{\sigma\beta} + L_{\sigma\rho}^\beta g^{\alpha\sigma} = 0.$$

2° *Si l'on transporte un vecteur covariant arbitraire le long d'un chemin quelconque  $C$  relativement à la connexion  $\bar{L}$ , le vecteur contravariant qui lui correspond dans l'isomorphisme  $\psi_1 : v \rightarrow u$ ,  $u^\alpha = g^{\alpha\beta} v_\beta$ , est transporté le long de ce chemin relativement à  $L$ .*

On obtient un énoncé analogue en remplaçant  $L$  par  $\bar{L}$  et  $\psi_1$  par  $\psi_2$ .

4. On peut déduire de cette interprétation une propriété des groupes d'holonomie homogènes  $\psi$  et  $\bar{\psi}$  des connexions  $L$  et  $\bar{L}$ . En effet, prenons pour chemin un lacet  $x(t)$  [ $x(0) = x(1) = x$ ]. Soit  $\bar{A}$  la matrice représentative par rapport à un repère  $R^x$  de l'élément  $\bar{r}$  de  $\bar{\psi}_x$  induit par  $x(t)$ . Conservons les notations du paragraphe précédent; par rapport à  $R^x$  :

$$v(1) = v(0)(\bar{A})^{-1},$$

$u(1) = \psi_1[v(1)]$  et  $u(0) = \psi_1[v(0)]$  sont alors liés par la relation

$$u(1) = \bar{A}u(0)$$

et comme d'après l'énoncé du paragraphe 3  $u(1)$  est déduit de  $u(0)$  par transport relativement à  $L$ ,  $\bar{A}$  n'est autre que  $A$ , matrice représentative de l'élément  $r$  de  $\psi_x$  induit par  $x(t)$ . Donc

COROLLAIRE. — Dans  $V$ , il y a antiisomorphisme entre l'action du groupe d'holonomie  $\psi_x$  de la connexion  $L$  sur les vecteurs contravariants et l'action du groupe d'holonomie  $\bar{\psi}_x$  de la connexion  $\bar{L}$  sur les vecteurs covariants.

(\*) Séance du 9 septembre 1957.

(<sup>1</sup>) A. LICHNEROWICZ, *T. Rat. Mech. and Anal.*, 3, 1954, p. 493.

(<sup>2</sup>) M. A. TONNELAT, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 81-88.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur les largeurs équivalentes des raies de Balmer observées dans les spectres stellaires.* Note de M. SATOSHI MATSUSHIMA, présentée par M. André Danjon.

Les valeurs observées de  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  et  $H_\delta$  sont rassemblées dans des diagrammes température-gravité, sous forme de courbes « iso-largeur équivalente ». Les résultats sont comparés aux résultats théoriques. Les valeurs de  $\log g$  pour chaque type spectral sont estimées et tabulées à l'aide de l'échelle de magnitudes visuelles absolues de Keenan et Morgan.

Un grand nombre de valeurs observées de largeurs équivalentes de raies de Balmer sont dispersées dans la littérature. La présente Note a pour objet de rassembler ces valeurs de façon à permettre de calculer une relation entre ces raies et le type spectral. Comme le calcul théorique des intensités des raies de l'hydrogène est difficile, à la fois en raison de l'insuffisance de la théorie de l'élargissement Stark, et en raison du rôle du modèle, il sera utile également de pouvoir comparer les observations avec les valeurs théoriques.

Les observations utilisées dans cette analyse sont résumées dans la Note (<sup>1</sup>). Les largeurs équivalentes  $W$  de  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  et  $H_\delta$  ont été d'abord rassemblées pour les étoiles individuelles et classées dans le système à deux paramètres de Yerkes. Les étoiles du même type ont été ensuite groupées. Le système de Keenan et Morgan a été utilisé pour assigner à chaque type une température effective  $T_e$  et une magnitude absolue visuelle  $M_v$  (<sup>2</sup>). Il est plus commode de remplacer ce second paramètre par la gravité superficielle  $g$  qui peut être estimée en utilisant la relation masse-luminosité. On a en effet

$$\log g = -12,61 + \log m + 0,4 M_b + 4 \log T_e.$$

La correction bolométrique pour  $M_b$  a été faite d'après Unsöld (<sup>3</sup>). Les valeurs de  $\log g$  ainsi calculées sont groupées dans la table. Les valeurs entre parenthèses sont déterminées par extrapolation de la courbe masse-luminosité. On obtient une variation continue et régulière de  $\log g$ .

Il est difficile d'estimer la précision des résultats expérimentaux de façon systématique et l'on a renoncé à attribuer un poids aux valeurs individuelles.

Table de  $\log g$ .

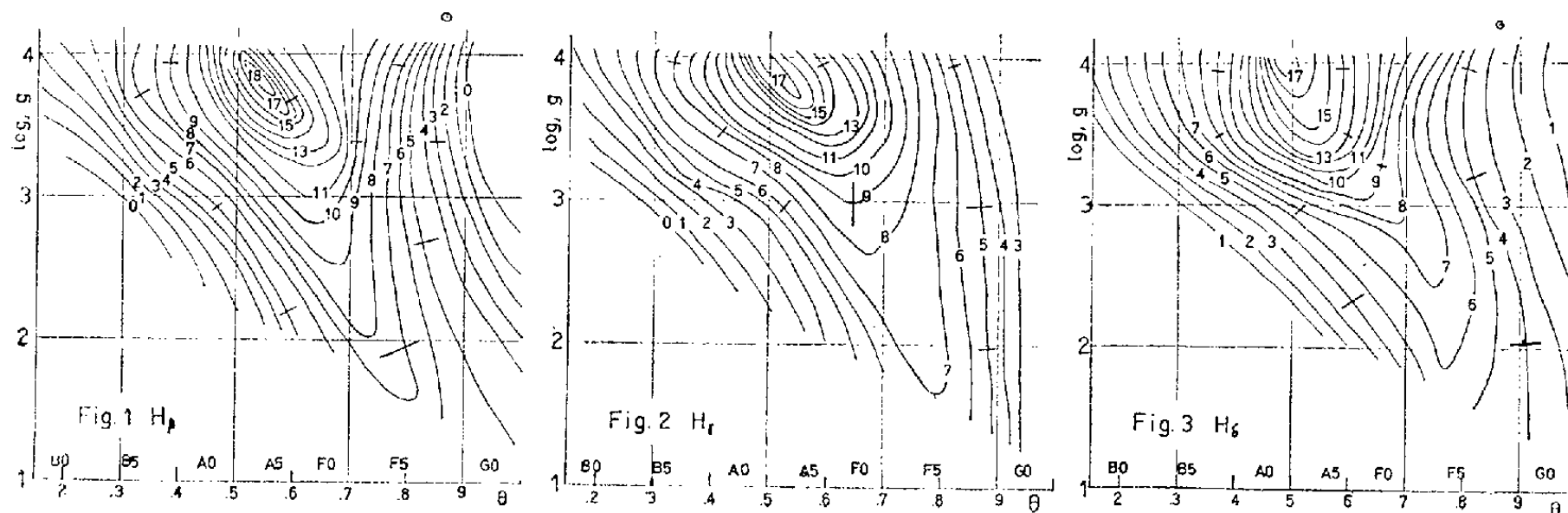
B 0....	4,0	4,0	3,9	(3,8)	(3,7)	(3,5)						
B 1....	4,0	3,9	3,8	(3,7)	(3,5)	(3,4)						
B 2....	4,0	3,9	3,7	3,6	(3,5)	(3,3)	F 0...	4,2	4,0	3,6	3,0	2,4 (2,0)
B 3....	4,0	3,9	3,7	3,5	(3,3)	(3,1)	F 2...	4,2	4,0	3,5	2,9	2,3 (1,9)
B 5....	4,0	3,8	3,6	3,3	(3,2)	(2,9)	F 5...	4,2	3,9	3,4	2,7	2,1 (1,7)
B 6,5...	4,0	3,8	3,5	3,3	(3,0)	(2,8)	F 6...	4,2	3,9	3,3	2,5	2,0 (1,6)
B 8....	4,0	3,7	3,5	3,2	(3,0)	(2,7)	F 8...	4,2	3,9	3,2	2,4	1,8 (1,5)
B 9....	4,0	3,7	3,5	3,2	(2,8)	(2,6)	G 0...	4,2	4,1	3,0	2,3	1,8 (1,4)
A 0....	4,0	3,8	3,6	3,2	2,9	(2,6)	G 2...	4,3	3,7	2,8	2,1	1,6 (1,2)
A 2....	4,1	3,8	3,6	3,1	2,7	(2,4)	G 5...	4,3	3,7	2,6	2,0	1,4 (1,1)
A 3....	4,2	3,9	3,6	3,1	2,6	(2,3)	G 8...	4,4	3,6	2,2	1,9	1,3 (1,0)
A 5....	4,2	4,0	3,6	3,1	2,6	(2,3)						
A 7....	4,3	4,1	3,6	3,1	2,5	(2,2)						

La dispersion des valeurs a été compensée de la façon suivante : chaque valeur de  $W$  a d'abord été portée en fonction de  $\theta$ , en prenant  $g$  comme paramètre, puis en fonction de  $\log g$ , en prenant  $\theta$  comme paramètre. Une courbe moyenne a été tracée au mieux dans chaque cas. Puis une paire de valeurs  $\theta$  et  $g$  a été lue à partir de ces courbes, en choisissant des valeurs successives de  $W$  séparées par un Angström, de façon à permettre la construction de courbes « iso-largeur équivalente » dans le diagramme  $(\theta, g)$ . Ces courbes sont reproduites dans les figures 1, 2 et 3. Deux paires de valeurs de  $(\theta, g)$  tirées des deux groupes de diagrammes mentionnés ci-dessus  $W-\theta$  et  $W-g$ , doivent être identiques en principe; la différence de position entre les deux points correspondants dans le diagramme  $\theta-g$  indique donc l'erreur possible due au procédé graphique : dans la plupart des cas, ces différences étaient assez petites pour que la courbe iso- $W$  puisse être tracée avec une précision suffisante.

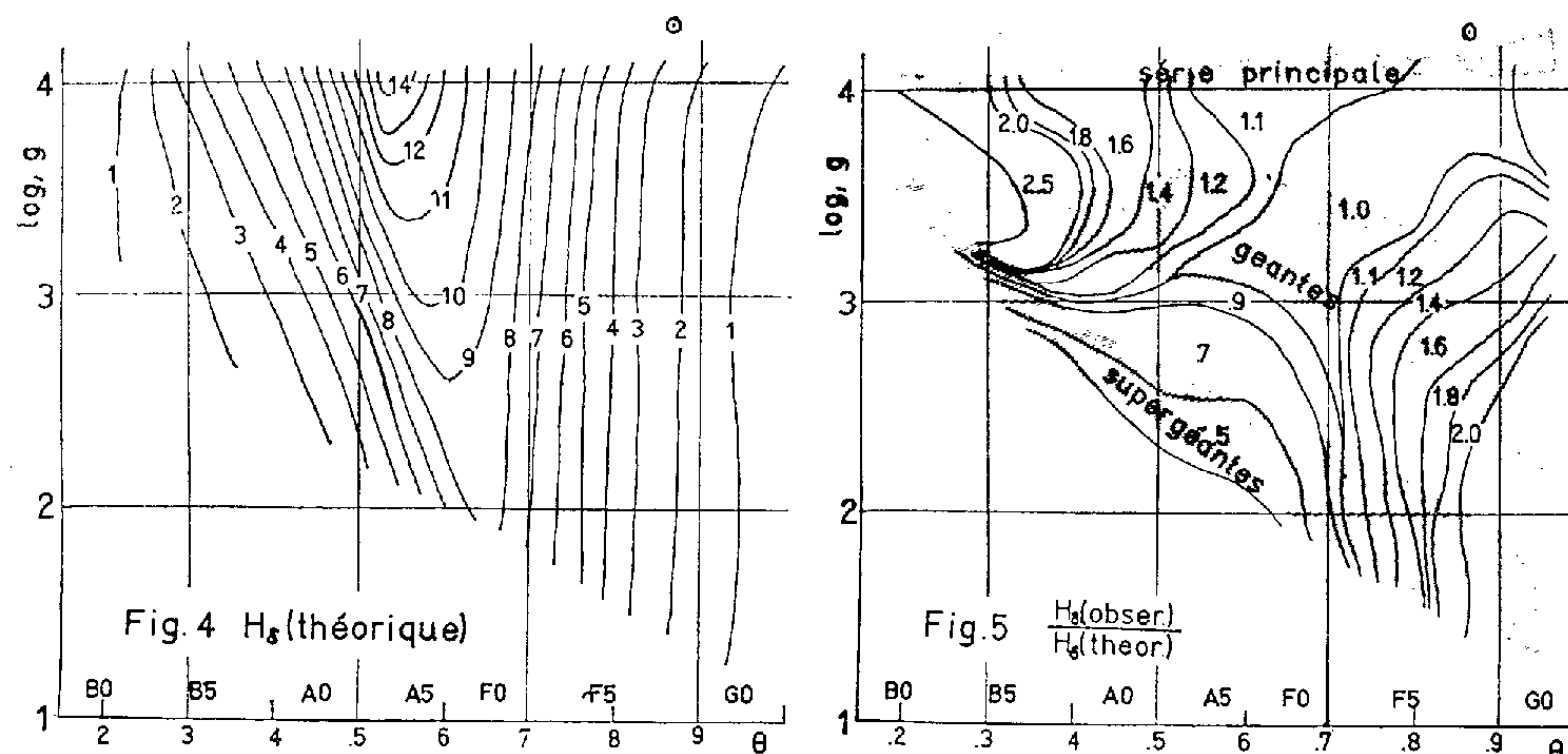
Pour des points montrant des différences trop grandes, des retouches successives ont été faites jusqu'à ce qu'un accord soit obtenu. Les erreurs quadratiques moyennes ont été calculées pour les courbes  $W-\theta$  et  $W-g$  séparément, et elles sont indiquées par des traits en différents endroits des figures 1, 2 et 3, montrant leur grandeur par rapport aux différents intervalles locaux entre les courbes iso- $W$ . Les erreurs moyennes ont ainsi été trouvées de l'ordre de 1 Å pour l'ensemble du diagramme. Les courbes en question sont moins bonnes pour les faibles gravités, en raison du petit nombre de valeurs observées utilisées pour l'analyse de ce domaine.

Récemment De Jager et Neven ont calculé  $W$  pour  $H_2$  pour les modèles couvrant les valeurs  $4\,000^\circ < T_0 < 25\,000^\circ \text{ K}$  et  $\log g = 1, 2, 3, 4, 5$  (\*). Leurs résultats sont groupés dans la figure 4, avec les mêmes conventions d'axes et d'unités que dans les figures 1, 2 et 3. Dans la figure 5, nous avons porté le rapport des valeurs calculées et observées pour  $H_2$ . On voit que pour les étoiles chaudes et les géantes froides, les valeurs calculées sont plus basses que les

valeurs observées, et *vice versa* pour les supergéantes des types B 8 à F 0. Des différences similaires ont été trouvées à partir de calculs théoriques effectués



par Van Regemorter et l'auteur. Dans le cas des étoiles chaudes les valeurs observées sont plus sensibles à la gravité superficielle que les valeurs calculées <sup>(5)</sup>. Pecker a récemment suggéré que l'hypothèse de l'équilibre



thermodynamique local n'est pas valable pour la photosphère solaire <sup>(6)</sup>. Le désaccord pour les étoiles froides pourrait être dû à cet effet; pour les étoiles plus chaudes, le problème est posé.

(<sup>1</sup>) E. T. R. WILLIAMS, *Harvard Circular*, 348, 1929; LINDSAY, *Harvard Circular*, 368, 1930; GÜNTHER, *Z. Astrophysik*, 7, 1933, p. 106; 22, 1943, p. 185; E. G. WILLIAMS, *Astrophysical J.*, 83, 1936, p. 279; WRIGHT, *Dominion Obs. Publ.*, 1, 1947; GREENSTEIN, *Astrophysical J.*, 107, 1948, p. 151; PETRIE et MAUNSELL, *Dominion Obs. Publ.*, 8, 1949, p. 253; STOCK, *Astrophysical J.*, 123, 1956.

(<sup>2</sup>) KEENAN et MORGAN, *Astrophysics*, Mc Graw-Hill C., 1955, p. 12.

(<sup>3</sup>) *Physik der Sternatmosphären*, Springer-Verlag, 1955, p. 68.

(<sup>4</sup>) Communication privée.

(<sup>5</sup>) ALLER, *Astrophysics*, Mc Graw-Hill C., 1951, p. 73.

(<sup>6</sup>) PECKER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 499.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'introduction de variables collectives pour la description des noyaux atomiques.* Note (\*) de MM. MAURICE JEAN et JEAN TOUCHARD, transmise par M. Louis de Broglie.

La dérivation de l'hamiltonien du modèle unifié de A. Bohr et B. Mottelson a fait l'objet d'un nombre important de tentatives <sup>(1)</sup> dont le point de départ commun a été une définition des variables collectives en fonction des moments multipolaires de la distribution de masse. Ces tentatives se sont heurtées à la difficulté d'obtenir une séparation convenable des mouvements intrinsèques et collectifs. Nous proposons, dans cette Note, une méthode générale pour l'introduction de coordonnées collectives qui, faisant en quelque sorte une synthèse des travaux rappelés ci-dessus, peut permettre de jeter quelque lumière sur le problème de la dynamique collective des noyaux.

Nous considérons un système de  $A$  particules décrit par l'hamiltonien  $H(x, p)$  où  $x$  et  $p$  représentent l'ensemble des variables canoniques des particules. Nous nous proposons de trouver une équation équivalente à l'équation aux valeurs propres

$$(1) \quad E\Phi = H\Phi,$$

faisant apparaître les aspects collectifs de la dynamique du système. Notre formulation repose sur la méthode du champ auxiliaire, nous introduisons donc un hamiltonien « modèle »  $\mathcal{H}(x, p; \alpha, \pi)$  dépendant, *a priori*, de variables subsidiaires canoniquement conjuguées  $\alpha$  et  $\pi$ . La condition

$$(2) \quad [\alpha, \mathcal{H}(x, p; \alpha, \pi)] = 0$$

assure, en fait, l'indépendance de  $\mathcal{H}$  par rapport à  $\pi$ . La condition supplémentaire

$$(3) \quad \alpha\Psi(x; \alpha) = 0$$

permet d'éliminer la variable  $\alpha$  qui devient ainsi superflue. Ces deux conditions garantissent l'équivalence des problèmes aux valeurs propres (1) et

$$(4) \quad E\Psi = \mathcal{H}\Psi,$$

dès qu'on impose

$$(5) \quad \mathcal{H} \equiv H.$$

Nous *admettrons* maintenant qu'il est possible de définir, en fonction des variables canoniques  $x$  et  $p$ , des variables collectives  $Q$  et leurs moments conjugués  $P$ , satisfaisant donc aux conditions quantiques :

$$(6) \quad [Q, P] = i\hbar,$$

et susceptibles de décrire des *oscillations collectives* du système. Il est alors



naturel d'admettre qu'elles obéissent à des équations de mouvement <sup>(2)</sup>

$$(7, a, b) \quad [Q, H] = \frac{i\hbar}{B} P, \quad [P, H] = -i\hbar CQ$$

où B et C sont les constantes caractérisant la dynamique collective. Une transformation canonique  $U_1 = \exp[(i/\hbar)\pi Q]$  permet d'utiliser la variable superflue  $\alpha$  pour représenter la grandeur collective Q. A la suite de cette transformation la condition (4) devient, en effet, avec les nouvelles variables

$$(8) \quad (\alpha - Q) \Psi(x, \alpha) = 0,$$

relation qui définit la variable redondante  $\alpha$  à l'aide des variables  $x, p$ . Quant à l'hamiltonien, il devient

$$(9) \quad \mathcal{H} \rightarrow e^{-\frac{i}{\hbar}\pi Q} \mathcal{H} e^{+\frac{i}{\hbar}\pi Q} = H(x, p) + \frac{1}{B} P\pi + \frac{1}{2B} \pi^2 = \underline{\mathcal{H}},$$

lorsqu'on tient compte de (6) et (7). Mouvements intrinsèques et collectifs sont alors couplés par les vitesses. Une deuxième transformation canonique  $U_2 = \exp[-(i/\hbar)\alpha P]$ , effectuant le passage à un système de référence défini par les variables collectives, permet de découpler les deux types de mouvements. Avec les nouvelles variables l'hamiltonien devient

$$(10) \quad \underline{\mathcal{H}} \rightarrow e^{+\frac{i}{\hbar}\alpha P} \underline{\mathcal{H}} e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha P} = \left\{ H(x, p) - \frac{1}{2B} P^2 \right\} + CQ\alpha + \frac{1}{2} C\alpha^2 + \frac{1}{2B} \pi^2,$$

expression analogue à celle proposée par Bohr et Mottelson. Le terme entre crochets est l'hamiltonien intrinsèque qui se distingue de l'hamiltonien vrai par le terme de recul  $-[1/(2B)]P^2$ . La condition supplémentaire (8) devient

$$(11) \quad Q\Psi(x; \alpha) = 0.$$

C'est l'expression de la contrainte imposée aux variables intrinsèques par l'introduction du degré de liberté collectif  $\alpha$ . Elle assure, quand on en tient compte dans (4) et (10), le *complet découplage* des mouvements intrinsèques et collectifs. Notre objectif est ainsi atteint. Il est intéressant de remarquer <sup>(3)</sup> que, avec (6) et (7), l'évaluation du commutateur  $[Q, [Q, H]]$  dans une représentation où H est diagonal fournit, pour B, une expression identique à celle qui résulte du « cranking model » de D. Inglis <sup>(4)</sup>

$$(12) \quad B = 2 \sum_n \frac{\langle m | P | n \rangle \langle n | P | m \rangle}{E_n - E_m}.$$

De même l'évaluation du commutateur  $[P, [P, H]]$  conduit, pour C, à

$$(13) \quad C = \frac{2}{\hbar^2} \sum_n \langle m | P | n \rangle \langle n | P | m \rangle (E_n - E_m).$$

Le problème est ainsi ramené, en principe, à la recherche d'opérateurs Q

et  $\mathbf{P}$  fonctions des variables canoniques des particules, satisfaisant aux conditions (6) et (7). Ceci peut être réalisé exactement pour séparer le mouvement

du centre de masse du mouvement relatif en posant  $\vec{Q} = (1/A) \sum_{k=1}^A \vec{x}_k$  et  $\vec{P} = \sum_{k=1}^A \vec{p}_k$ .

Dans le cas général, cependant, les conditions (6) et (7) ne peuvent pas être satisfaites exactement et les transformations canoniques  $U$  ne conduisent plus simplement aux expressions (9) et (10) pour l'hamiltonien, mais font apparaître des termes résiduels couplant encore les deux types de mouvements. Toutefois les conditions de séparation approximative peuvent être moins strictes que les conditions usuelles. Un exposé plus complet et la discussion de diverses applications seront donnés dans d'autres publications.

(\*) Séance du 9 septembre 1957.

(<sup>1</sup>) En particulier : A. BOHR, *Rotational States of Atomic Nuclei*, Ejnar Munksgaard, Copenhague, 1954; H. A. TOLHOEK, *Physica*, **21**, 1955, p. 1; S. I. TOMONAGA, *Progr. Theor. Phys.*, **13**, 1955, p. 467; F. COESTER, *Phys. Rev.*, **99**, 1955, p. 170; M. JEAN et J. TOUCHARD, 1955, non publié; R. NATAR, *Nuclear Physics*, **2**, 1956, p. 497; T. MARUMORI et al., *Progr. Theor. Phys.*, **13**, 1955, p. 442 et 557; H. LIPKIN et al., *Nuovo Cimento*, **2**, 1955, p. 773 et F. VILLARS, *Nuclear Physics*, **3**, 1957, p. 240.

(<sup>2</sup>) La condition (7a) a été aussi introduite par A. BOHR et B. MOTTELSON (communication privée) et par LIPKIN, A. DE SHALIT et I. TALMI, *Phys. Rev.*, **103**, 1956, p. 1773.

(<sup>3</sup>) Cette remarque est due initialement à A. BOHR et B. MOTTELSON (communication privée).

(<sup>4</sup>) D. INGLIS, *Phys. Rev.*, **96**, 1954, p. 1059 et **97**, 1955, p. 701.

#### ÉLECTROSTATIQUE. — *Les densités de force dans les diélectriques.*

Note de M. ÉMILE DURAND, transmise par M. Gaston Dupouy.

Considérons un diélectrique de volume  $v$  limité par une surface  $S$ , placé dans le champ électrique  $\vec{E}_0$  de sources influençantes extérieures. Soit  $\vec{P}$  son moment électrique par unité de volume et  $\epsilon$  sa constante diélectrique. Le champ total  $\vec{E}$  comprend le champ précédent  $\vec{E}_0$  et le champ  $\vec{E}'$ , dû à la polarisation du diélectrique.

D'après l'expression de la force qu'un champ  $\vec{E}_0$  exerce sur un dipôle élémentaire et l'élément de volume se comportant comme un dipôle de moment  $d\vec{p} = \vec{P} dv$ , on en déduit que la force exercée sur le diélectrique précédent est donnée par

$$(1) \quad \vec{F} = \int_v (\vec{P} \cdot \vec{\text{grad}}) \vec{E}_0 dv.$$

On sait qu'on peut transformer cette expression en faisant apparaître une intégrale de surface. Cela est possible de plusieurs manières et en particulier

on peut faire apparaître les forces que le champ  $\vec{E}_0$  exerce sur les charges électriques fictives  $\rho'$ ,  $\sigma'$  équivalentes à la polarisation, ou les forces que l'induction  $\vec{D}_0 = \varepsilon_0 \vec{E}_0$  exerce sur les courants magnétiques fictifs équivalents eux aussi à la polarisation (\*) soit

$$(2) \quad \vec{F} = \int_v \rho' \vec{E}_0 dv + \int_s \sigma' \vec{E}_0 dS \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \rho' = -\operatorname{div} \vec{P} \\ \sigma' = (\vec{n}, \vec{P}) \end{cases}$$

$$(3) \quad \vec{F} = \int_v [\vec{J}^* \times \vec{D}_0] dv + \int_s [\vec{K}^* \times \vec{D}_0] ds \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \varepsilon_0 \vec{J}^* = -\operatorname{rot} \vec{P} \\ \varepsilon_0 \vec{K}^* = [\vec{n} \times \vec{P}] \end{cases}$$

Prises au pied de la lettre, les formules (2), (3) signifieraient qu'on a les densités superficielles et volumiques

$$(4) \quad \vec{f}_v = \rho' \vec{E}_0, \quad \vec{f}_s = \sigma' \vec{E}_0$$

ou

$$(5) \quad \vec{f}_v = [\vec{J}^* \times \vec{D}_0], \quad \vec{f}_s = [\vec{K}^* \times \vec{D}_0]$$

En fait il n'en est rien et comme (4), (5) sont différentes cela serait physiquement insoutenable. Seule l'expression globale de  $\vec{F}$  a une signification.

Il est intéressant de faire apparaître le champ total  $\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}'$  dans les expressions précédentes de la force. Il n'y a pas de difficultés pour les expressions (2), (3); on peut leur ajouter des expressions analogues écrites avec  $\vec{E}'$  au lieu de  $\vec{E}_0$  et qui sont égales à zéro car les charges fictives  $\sigma'$ ,  $\rho'$  ou les courants fictifs  $\vec{J}^*$ ,  $\vec{K}^*$  n'exercent aucune force résultante sur eux-mêmes. On en déduit alors, au lieu de (4), (5), les expressions

$$(6) \quad \vec{f}_v = \rho' \vec{E}, \quad \vec{f}_s = \sigma' \vec{E}_s$$

ou

$$(7) \quad \vec{f}_v = [\vec{J}^* \times \vec{D}], \quad \vec{f}_s = [\vec{K}^* \times \vec{D}_s],$$

l'indice S signifiant qu'il faut prendre les valeurs sur la surface même; cette valeur est distincte des valeurs de part et d'autre car  $\vec{E}$  et  $\vec{D}$  sont discontinus à travers la surface S. Il convient de faire sur les expressions (6), (7) les mêmes réserves que sur (4), (5); seules les intégrales de volume et de surface ont un sens physique réel.

On ne peut transformer directement l'expression (1), car on n'a pas

$$(8) \quad \int_v (\vec{P}, \vec{\operatorname{grad}}) \vec{E}' dv = 0 \quad (\text{limite exclue})$$

qui entraînerait

$$(9) \quad \int_v \rho' \vec{E}' dv + \int_s \sigma' \vec{E}_{(-)} dS = 0$$

Il faut en effet écrire que l'ensemble des charges  $\rho'$ ,  $\sigma'$  exerce une force nulle sur elles-mêmes, soit

$$(10) \quad \int_v \rho' \vec{E}' dv + \int_s \sigma' \vec{E}_s dS = 0$$

qui diffère de (10) par la présence de  $\vec{E}_s$  au lieu de  $\vec{E}_{(-)}$ . On ne pourrait pas non plus inclure la limite dans (8) car  $\vec{E}'$  étant discontinu sur S, il y aurait des difficultés à définir normalement la valeur de  $\overrightarrow{\text{grad}} \vec{E}'$  sur S. En tenant compte de

$$(11) \quad \vec{E}'_s = \frac{1}{2} [\vec{E}'_{(+)} + \vec{E}'_{(-)}] = \vec{E}'_{(-)} + \frac{1}{2} [\vec{E}'_{(+)} - \vec{E}'_{(-)}] = \vec{E}'_{(-)} + \frac{\sigma'}{2\varepsilon_0} \vec{n}$$

(10) s'écrit aussi

$$(12) \quad - \int_v \vec{E}' \text{div} \vec{P} dv + \int_s (\vec{n} \cdot \vec{P}) \vec{E}'_{(-)} dS + \int_s \frac{\sigma'^2}{2\varepsilon_0} \vec{n} dS = 0$$

ou, en transformant en intégrale de volume la première intégrale de surface

$$(13) \quad \int_v (\vec{P} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{E}' dv + \frac{1}{2\varepsilon_0} \int_s \sigma'^2 \vec{n} dS = 0$$

laquelle diffère évidemment de (8).

Ajoutons cette quantité nulle à (1), ce qui donne

$$(14) \quad \vec{F} = \int_v (\vec{P} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{E} + \frac{1}{2\varepsilon_0} \int_s (\vec{n} \cdot \vec{P})^2 \vec{n} dS,$$

Remplaçons  $\vec{P}$  par  $(\varepsilon - \varepsilon_0) \vec{E}$  ce qui donne

$$(15) \quad \vec{F} = \frac{1}{2} \int_v (\varepsilon - \varepsilon_0) \overrightarrow{\text{grad}} (E^2) dv + \frac{1}{2\varepsilon_0} \int_s (\varepsilon - \varepsilon_0)^2 (\vec{n} \cdot \vec{E}_{(-)})^2 \vec{n} dS.$$

En intégrant par parties dans la première intégrale, on obtient

$$(16) \quad \vec{F} = - \frac{1}{2} \int_v E^2 \overrightarrow{\text{grad}} \varepsilon dv + \frac{1}{2} \int_s (\varepsilon - \varepsilon_0) \left[ E_{(-)}^2 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} (\vec{n} \cdot \vec{E}_{(-)})^2 \right] \vec{n} dS$$

et d'après  $\varepsilon_0 [\vec{E}_{(+)} - \vec{E}_{(-)}] = \sigma' \vec{n}$  on en déduit

$$(17) \quad (\vec{E}_{(+)} \cdot \vec{E}_{(-)}) = E_{(-)}^2 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} (\vec{n} \cdot \vec{E}_{(-)})^2$$

ce qui permet d'écrire (16) sous la forme

$$(18) \quad \vec{F} = \int_v \vec{f}_v dv + \int_s \vec{f}_s dS$$

en posant

$$(19) \quad \vec{f}_v = - \frac{E^2}{2} \overrightarrow{\text{grad}} \varepsilon, \quad \vec{f}_s = \frac{1}{2} (\varepsilon - \varepsilon_0) (\vec{E}_{(+)} \cdot \vec{E}_{(-)}) \vec{n}.$$

Ce sont les formules classiques (\*); mais on les établit toujours à partir des expressions de l'énergie. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de donner ici cette démonstration et d'établir l'équivalence globale des expressions (1) et (18), (19).

Malgré tous ces réarrangements, il est probable que (19) correspond aux véritables densités. En effet à partir de  $\vec{f}_v$  on peut trouver l'expression du tenseur de Maxwell et avec ce dernier on peut calculer la densité superficielle  $\vec{f}_s$ ; on trouve bien l'expression (19) ce qui paraît physiquement satisfaisant, car on peut toujours imaginer que la discontinuité de  $\varepsilon$  sur la surface est remplacée par une variation très rapide sur une très faible épaisseur.

(<sup>1</sup>) E. DURAND, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson, Paris, 1953, p. 213-214.

(\*) Abstraction faite des termes d'électrostriction dont nous n'avons pas tenu compte ici. Voir par exemple E. DURAND, *Électrostatique et Magnétostatique*, p. 193.

LUMINESCENCE. — *Luminescence de monocristaux de I<sub>2</sub>Hg rouge aux très basses températures*. Note (\*) de M. MANUEL SIESKIND, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les monocristaux de I<sub>2</sub>Hg rouge examinés aux basses températures présentent une luminescence très forte résolue en raies et en bandes d'émission. Les spectres d'émission des cristaux perpendiculaires à l'axe sont différents des spectres des cristaux parallèles à l'axe. Ceci est à mettre en relation avec le dichroïsme des spectres de raies d'absorption.

Les cristaux purs très minces (quelques microns d'épaisseur) d'iodure mercurique rouge uniaxe présentent, aux températures de l'hydrogène et de l'hélium en ébullition, ainsi que de l'hélium pompé (1,5° K), des spectres d'absorption polarisés (<sup>1</sup>). Ainsi, le spectre d'absorption ordinaire des cristaux perpendiculaires à l'axe se compose de deux fortes bandes d'absorption résolues en raies, la plus intense se situant vers 5 320 Å et la deuxième vers 5 250 Å. L'absorption continue débute vers 5 200 Å. Au contraire, l'absorption extraordinaire de cristaux parallèles à l'axe se compose d'une raie forte vers 5 300 Å parfois accompagnée de raies satellites et d'un bord d'absorption continue situé vers 5 050 Å.

Excités en lumière de Wood non polarisée, les mêmes cristaux présentent, aux basses températures, une luminescence généralement verte très intense. Les spectres d'émission obtenus sont assez complexes. Ils se composent de raies d'émission correspondant aux raies d'absorption et de bandes d'émission plus larges et de plus grandes longueurs d'onde. Nous allons distinguer l'émission des cristaux perpendiculaires à l'axe (spectre d'émission ordinaire) de l'émission des cristaux parallèles à l'axe.

Ce dernier spectre se compose d'une superposition des spectres d'émission ordinaire et extraordinaire. Les intensités des différentes raies d'émission varient quelquefois fortement d'un cristal à l'autre, mais les fréquences sont toujours reproductibles.

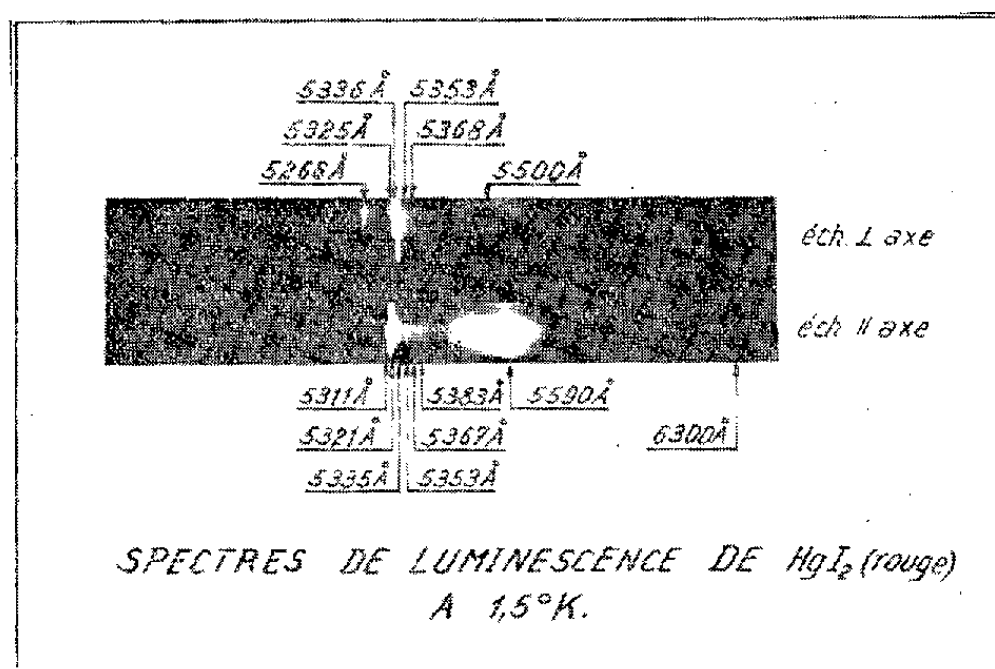


Fig. 1.

A  $1,5^{\circ}\text{K}$ , on observe avec les échantillons perpendiculaires à l'axe des raies  $5\,266\text{ Å}$  (forte),  $5\,325\text{ Å}$  (douteuse),  $5\,336\text{ Å}$  (intense),  $5\,354\text{ Å}$  (très faible),  $5\,368\text{ Å}$  (assez forte). On observe ensuite deux bandes de plus grandes longueurs d'onde, l'une située vers  $5\,600\text{ Å}$  et l'autre vers  $6\,300\text{ Å}$ . La première bande présente une structure.

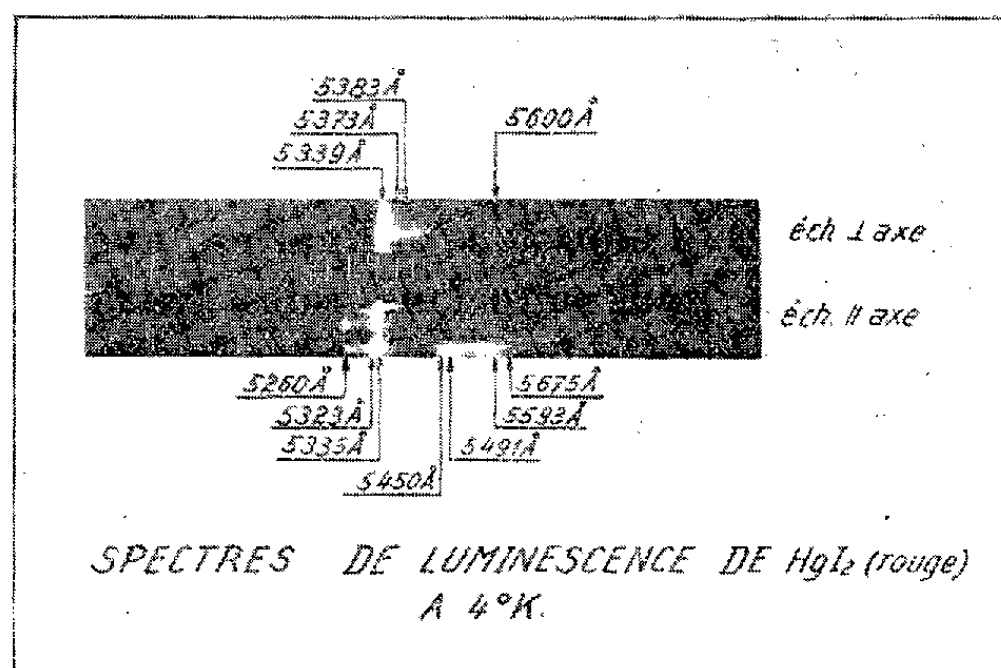


Fig. 2.

A la même température, on observe avec les cristaux parallèles à l'axe des raies à  $5\,266\text{ Å}$  (faible),  $5\,311\text{ Å}$  (faible),  $5\,321\text{ Å}$  (forte),  $5\,335\text{ Å}$  (faible),  $5\,354\text{ Å}$  (forte),  $5\,367\text{ Å}$  (faible),  $5\,383\text{ Å}$  (forte),  $5\,394\text{ Å}$  (faible) et deux bandes dont les maxima se situent respectivement vers  $5\,600$  et  $6\,300\text{ Å}$ .

La position de ces raies et bandes ne varie pratiquement pas avec la température, mais elles sont d'autant mieux résolues que la température est plus basse. La luminescence n'est intense qu'aux très basses températures.

Les résultats obtenus à 77<sup>°</sup> (2), 20, 4,2 et 1,5° K sont résumés dans le tableau ci dessous :

77° K.	20° K		4° K		1,5° K	
	cristal I axe.	cristal II axe.	cristal I axe.	cristal II axe.	cristal I axe.	cristal II axe.
			{ 5 086 5 101 ★			
	{ 5 261 5 280	{ 5 268 5 279		5 260	5 266	5 311
	5 326 ?	5 324		5 323	5 325 ?	5 321
5 355	<u>5 337</u>	<u>5 334</u>	<u>5 335</u>	<u>5 335</u>	<u>5 336</u>	<u>5 335</u>
					<u>5 353</u>	<u>5 353</u>
	5 370		5 373		5 368	5 367
			5 383 ?			5 383
						5 394
5 600	5 600	{ 5 505 5 590	5 600	{ 5 491 5 590	{ 5 500 5 593	5 590
~ 6 300	6 284	6 255	6 300	6 290	6 290	6 300

★ raies extrêmement faibles;  
 — raies fortes;  
 = raies principales;  
 ..... raies faibles.

On remarquera d'abord que le spectre des cristaux parallèles à l'axe comprend toutes les raies d'émission ordinaires, avec en plus d'autres raies que, par exclusion, nous appelons raies extraordinaires et nous suggérons les correspondances suivantes : la raie d'émission 5 335 Å qui apparaît très intense dans tous les spectres ordinaires correspondrait à la bande d'absorption ordinaire principale à 5 320 Å. De même, la raie 5 268 Å correspondrait à la bande 5 250 Å. Au contraire, la raie d'émission à 5 321 Å des spectres extraordinaires doit correspondre à la raie d'absorption extraordinaire principale à 5 300 Å. Cette interprétation n'est que provisoire, car les raies et bandes apparaissant dans les deux catégories de cristaux pourraient être dipolarisées.

On constate, en outre, que les niveaux d'émission ne sont pas les mêmes que les niveaux d'absorption à cause de la polarisation du cristal par l'exciton. Ainsi, l'écart entre les raies d'absorption et les raies d'émission principales correspondantes est de l'ordre de 60 cm<sup>-1</sup>.

D'autre part, le spectre des cristaux parallèles à l'axe comprend, outre les raies principales, une série de raies alternativement fortes et faibles. Ce spectre pourrait être un spectre d'Ewles-Kröger. On se trouverait en présence d'un spectre de doublets satellites (peut-être polarisés), les raies 5 353 et 5 383 Å étant dues à l'émission extraordinaire et les raies 5 367 et 5 394 Å au spectre ordinaire. On remarquera, en outre, que les raies principales et leurs satellites, tant ordinaires qu'extraordinaires, sont distants entre eux d'une quantité constante de l'ordre de  $100\text{ cm}^{-1}$ . Ceci pourrait être attribué au fait que l'exciton en polarisant la maille cristalline cède de l'énergie de vibration au cristal. La longueur d'onde de l'absorption propre infrarouge serait donc, si cette interprétation est correcte, de l'ordre de  $100\text{ }\mu$ .

Ajoutons enfin que nous avons observé, avec certains échantillons, une phosphorescence très nette visible plusieurs secondes et que la lumière émise alors semblait provenir des bords des cristaux. Nous nous proposons d'étudier plus en détail ce dernier point.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) M. SIESKIND et S. NIKITINE, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 659.

(<sup>2</sup>) M. SIESKIND, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 821.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Résistivité et effet Hall des lames minces d'antimoniure d'indium*. Note (\*) de MM. JACQUES LAUNEY et ANTOINE COLOMBANI, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le premier but de ce travail entrepris sur les lames minces d'antimoniure d'indium obtenues par évaporation thermique sous le vide de la pompe à diffusion (Apiezon C et air liquide) a consisté d'abord à obtenir des dépôts stables, puis les recuire sous vide afin de déterminer leurs propriétés électriques et magnétoélectriques (effet Hall, magnétorésistance).

Les premiers résultats essentiels sont les suivants :

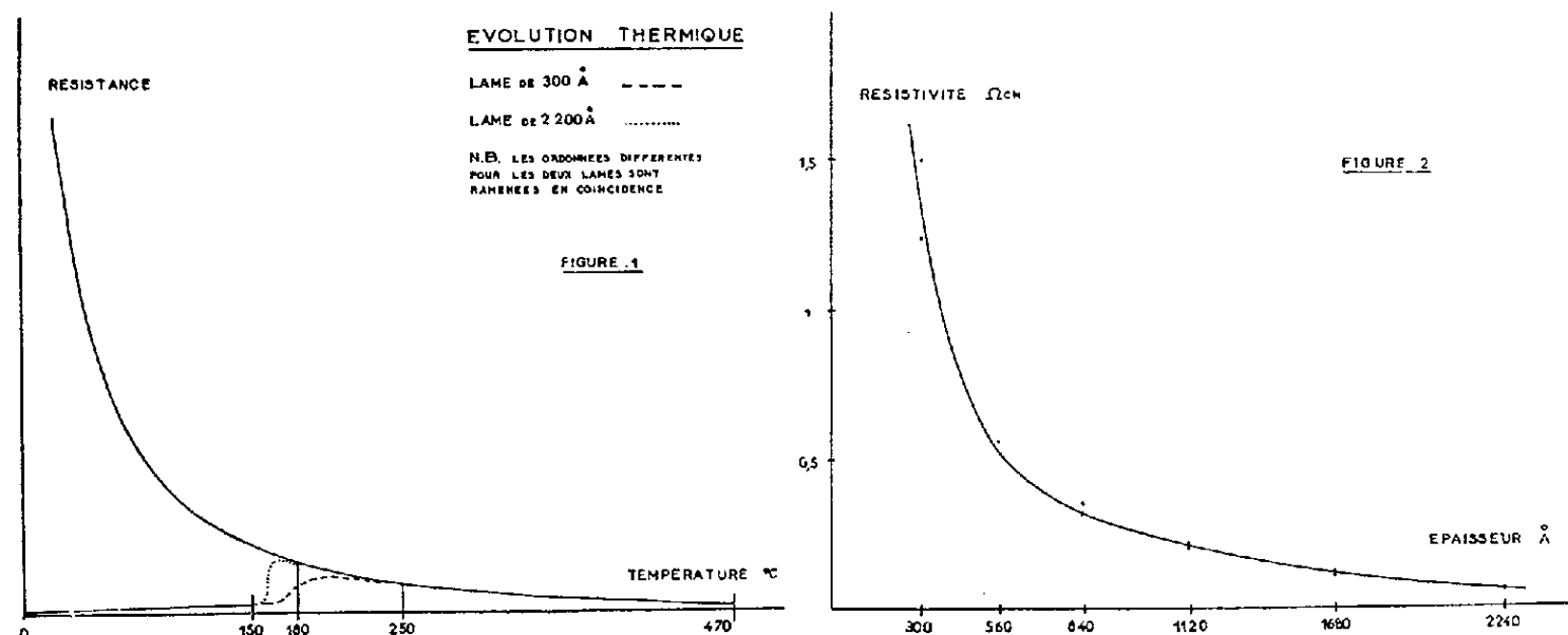
1. ÉVOLUTION THERMIQUE. — La température de fusion de l'antimoniure à l'état massif est  $525^{\circ}\text{C}$ . D'autre part, l'expérience nous a montré qu'il y a intérêt à recuire le dépôt formé d'antimoine et d'indium en proportions stœchiométriques à une température aussi élevée que possible pour obtenir un effet Hall important.

Mais les lames portées à une température supérieure à  $470^{\circ}\text{C}$  ne fournissent pas de résultats très cohérents. Dans ces conditions, les effets Hall obtenus étant déjà *très importants et reproductibles*, nous nous sommes limités à un recuit sous vide à  $470^{\circ}\text{C}$ .

La figure 1 représente les courbes d'évolution thermique de deux lames



d'épaisseurs très différentes : 300 et 2 200 Å recuites lentement jusqu'à 470° C, puis refroidies à la température ambiante. Entre celle-ci et 150° C environ on observe, quelle que soit l'épaisseur, un coefficient de température positif faible. L'ensemble des constituants du dépôt présente un caractère métallique. A partir de 150° C une évolution rapide irréversible se produit, entraînant une élévation importante de la résistance. Cette évolution



prend fin à 180° C pour les lames les plus épaisses, mais se prolonge jusqu'à 250° C pour les plus minces. On observe ainsi la combinaison des deux constituants favorisée par la fusion de l'indium à 156° C. Cette combinaison est d'autant plus rapide que la quantité de matière en présence est plus grande.

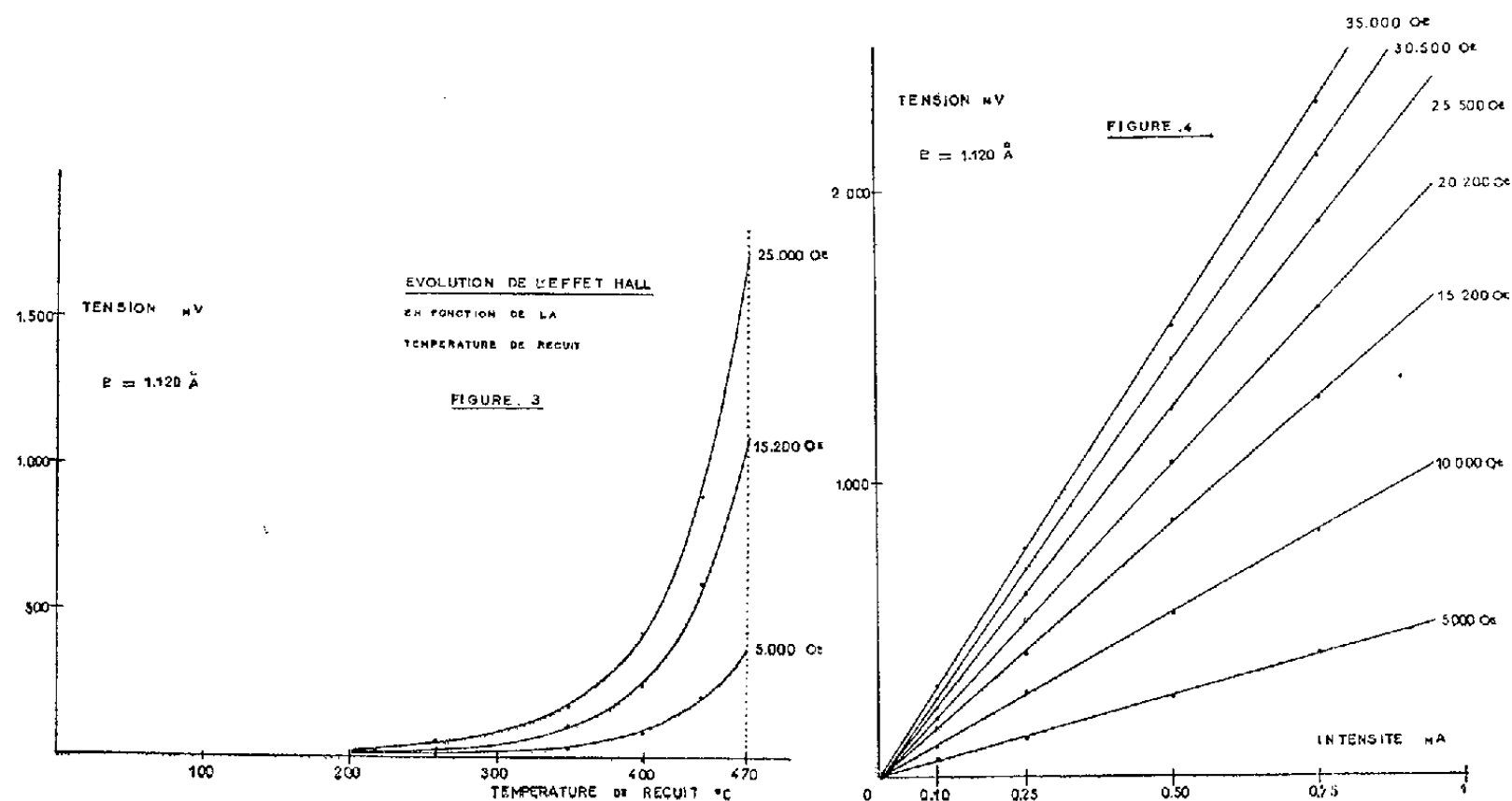
Au-delà de l'évolution irréversible le coefficient de température est devenu négatif et ceci *définitivement* quelle que soit l'épaisseur des dépôts. La résistance évolue réversiblement entre la température ambiante et 470° C et l'alliage stable formé est *semi-conducteur*. Pour tout le domaine d'épaisseurs situé entre 300 et 3 000 Å, le coefficient de température est voisin de  $-2 \cdot 10^{-2}$  au voisinage de la température ambiante.

2. RÉSISTIVITÉ. — La résistivité (après recuit) des lames décroît rapidement avec l'augmentation d'épaisseur et tend vers celle de l'alliage massif ( $7 \cdot 10^{-3} \Omega/\text{cm}$  environ). Elle diffère très peu (au 1/100<sup>e</sup> près) de l'un à l'autre des formats utilisés dont les rapports de dimensions sont 4 pour l'effet Hall et 1/4 pour la magnétorésistance. Pour 2 200 Å, la résistivité (calculée à partir de la densité du composé massif) vaut  $7 \cdot 10^{-2} \Omega/\text{cm}$ .

3. EFFET HALL. — Nous n'indiquerons ici que la variation de l'effet Hall en fonction de la température de recuit et de l'intensité du courant (le champ magnétique est perpendiculaire au plan de la lame et au courant; champ et courant sont continus).

a. *L'effet Hall croît avec la température de recuit.* — L'effet Hall avant

recuit est très faible. Il croît surtout après  $250^{\circ}\text{C}$  et augmente très vite avec la température de recuit. La figure 3 traduit cette évolution de la f. é. m. de Hall pour une lame de  $1\,120\text{ Å}$  parcourue par un courant de  $1\text{ mA}$  soumise à des champs de  $5\,000$ ,  $15\,200$ ,  $25\,000\text{ Oe}$ .



b. *L'effet Hall est rigoureusement proportionnel à l'intensité du courant.* — Ceci est vrai quel que soit le champ magnétique entre 0 et  $35\,000\text{ Oe}$ . Le réseau de droites de la figure 4 représente la f. é. m. de Hall en fonction de l'intensité pour une épaisseur voisine de  $1\,100\text{ Å}$  et pour diverses valeurs du champ. On voit, par exemple, que dans un champ de  $5\,000\text{ Oe}$ , la f. é. m. de Hall est supérieure à  $0,5\text{ V}$  pour un courant de  $1\text{ mA}$ .

D'une façon générale, les f. é. m. obtenues sont 400 fois plus élevées que pour le bismuth. Enfin, le signe négatif de la constante de Hall qui est voisine de  $-800\text{ (C. G. S. m)}$  pour  $1\,000\text{ Å}$  indique que la conductibilité est électronique.

(\*) Séance du 9 septembre 1957.

#### RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Échos multiples dans les solides.*

Note de M. **IONEL SOLOMON**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

L'application de la méthode des échos de spins à la résonance magnétique d'un noyau dont la raie est élargie par interaction quadrupolaire avec les gradients électriques dus aux imperfections du cristal, a permis de mettre en évidence un nouveau type d'échos. C'est ainsi que les noyaux d'iode de cristaux de IK donnent, conformément à la théorie, cinq échos pour une séquence de deux impulsions H. F.

Dans un cristal parfait d'iodure de potassium IK, il n'y a pas, en principe,

de gradients électriques à l'emplacement des noyaux et la largeur des raies de résonance magnétique n'est déterminée que par l'interaction dipôle-dipôle magnétique. En fait, C. D. Watkins et R. V. Pound <sup>(1)</sup> ont montré que, dans un cristal réel, la raie de résonance d'un noyau possédant un moment quadripolaire est profondément perturbée par les gradients électriques provoqués par les imperfections du cristal. Nous avons cherché à étudier cette perturbation *statique* de la raie par la méthode des échos de spin <sup>(2)</sup>.

1. FORME DE L'INTERACTION. — Nous avons observé les signaux de précession libre des noyaux d'iode d'une poudre cristalline de IK dans un champ magnétique fort  $H$  (5 000 à 10 000 Oe) pendant un temps court par rapport au temps de relaxation transverse  $T_2$  dû à l'interaction dipôle-dipôle magnétique de façon à pouvoir négliger cette dernière. Nous supposons, pour raisons de simplicité, que les imperfections du cristal produisent des gradients électriques de révolution. L'angle  $\theta$  entre l'axe de révolution et le champ magnétique, aussi bien que l'intensité du gradient électrique, varient au hasard, d'un noyau à l'autre.

Dans un système d'axes tournant à la fréquence de Larmor  $\omega = \gamma H$  autour d'un axe  $Oz$  le long du champ magnétique  $H$ , l'interaction quadripolaire, pour un noyau  $I$  donné, est, au premier ordre <sup>(3)</sup>

$$(1) \quad \mathcal{H}_Q = \gamma a \hbar I_z^2 + \text{const.}$$

où

$$a = \frac{G}{2} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

$G$  est une mesure de l'intensité de l'interaction quadripolaire exprimée en œersteds. C'est cet hamiltonien  $\mathcal{H}_Q$  qui, variant d'un noyau à l'autre, est responsable de l'élargissement de la raie de résonance. Il faut noter que cet élargissement a un caractère de symétrie différent de celui dû à une inhomogénéité magnétique dont la forme est

$$(2) \quad \mathcal{H}_M = -\gamma \delta \hbar I_z,$$

où  $\delta$  est un petit champ magnétique qui varie d'un noyau à l'autre.

2. ÉCHOS MULTIPLES. — Dans la technique des échos de spins, une « impulsion de  $\varphi$  » consiste à appliquer un champ magnétique  $H_1$  le long de l'axe  $Oy$  du système tournant pendant un temps  $\Delta t$  tel que

$$(3) \quad \gamma H_1 \Delta t = \varphi.$$

En l'absence d'autre interaction, une telle impulsion représente simplement une rotation du moment magnétique d'un angle  $\varphi$  autour de  $H_1$ .

Si l'on applique deux telles impulsions sur un échantillon de IK, on obtient, comme dans le cas d'un élargissement purement magnétique des « échos ». Toutefois, par suite de la forme très spéciale de l'hamiltonien d'élargissement

$\mathcal{H}_0$ , les échos obtenus sont d'un type très différent. Considérons, par exemple, l'effet d'une impulsion de  $180^\circ$  : une telle impulsion, qui change simplement  $|m\rangle$  (état propre de  $I_z$ ) en  $|-m\rangle$ , laisse  $I_z^2$ , donc  $\mathcal{H}_0$ , invariant. La séquence classique de H. Y. Carr-E. N. Purcell<sup>(4)</sup> (impulsion de  $90^\circ$ , impulsion de  $180^\circ$ ) ne donnera donc pas d'écho dans le cas présent.

Une analyse mathématique plus complète, faisant largement usage de la méthode de la matrice densité, donne les résultats suivants :

L'application au temps  $t=0$  d'une impulsion de  $90^\circ$ , suivie au temps  $t=\tau$  d'une impulsion d'angle  $\varphi$ , donne en général, non pas un (comme dans le cas purement magnétique) mais plusieurs échos aux temps  $t$  définis par

$$(4) \quad \frac{t-\tau}{\tau} = \frac{m'^2 - m'^2}{2m + 1},$$

$m$  peut prendre les  $2I$  valeurs :  $-I, -I+1, \dots, I-1$ ,  $m'$  et  $m''$  peuvent prendre les  $2I+1$  valeurs de  $-I$  à  $+I$ .

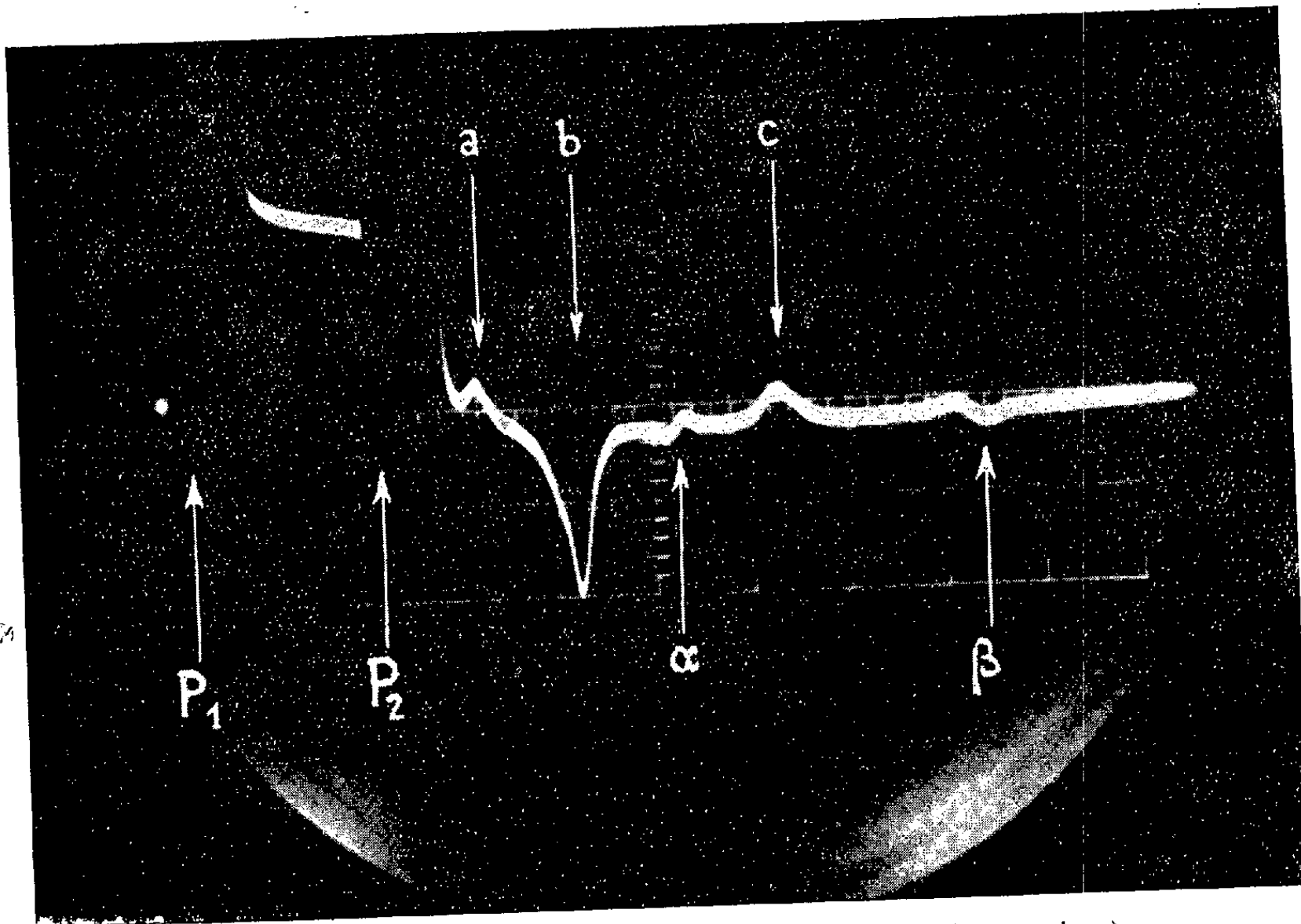


Fig. 1. — Les cinq échos de l'iode (échantillon d'iodure de potassium)

$P_1$ , impulsion de  $90^\circ$ ;  $P_2$ , impulsion de  $35^\circ$ .  
 $a, b, c$ , échos permis;  $\alpha, \beta$ , échos interdits.

Dans l'hypothèse  $H_1 \gg a$ , on peut distinguer deux types d'échos :

*a. Échos « permis ».* — Ce sont ceux qui obéissent à la règle de sélection  $m' - m'' = \pm 1$ . Ils ont la forme habituelle des échos en « courbe en cloche ».

b. Échos « interdits », pour  $|m' - m''| > 1$ . — Leur intensité est du premier ordre en  $a/H_1$ . Ils ont une forme de dérivée de courbe en cloche.

Pour les noyaux d'iode,  $I = 5/2$ . On trouve donc trois échos permis

$$\text{pour } \frac{t - \tau}{\tau} = \frac{1}{2}, \quad 1 \quad \text{et} \quad 2$$

et deux échos interdits

$$\frac{t - \tau}{\tau} = \frac{3}{2} \quad \text{et} \quad 3.$$

La figure 1 montre une trace typique où l'on peut voir les trois échos permis et les deux échos interdits avec leur forme caractéristique. Le signal a été obtenu avec un échantillon de 11 cm<sup>3</sup> d'iodure de potassium en poudre dans l'azote liquide.  $H_1$  (composante tournante) est de 14 gauss. L'appareil d'échos de spins est du type « cohérent », permettant une détection bien linéaire (meilleur rapport signal sur bruit) et donnant l'amplitude des échos non seulement en grandeur, mais aussi en signe.

Même avec la plus grande valeur de  $H_1$  que l'on ait pu obtenir (47 gauss de composante tournante dans 2 cm<sup>3</sup>) la condition  $H_1 \gg a$  n'a pu être remplie, ce qui rend la comparaison quantitative de l'expérience avec la théorie difficile. Des modifications pour l'augmentation de  $H_1$  sont en cours.

(<sup>1</sup>) *Phys. Rev.*, **89**, 1953, p. 658.

(<sup>2</sup>) E. L. HAHN, *Phys. Rev.*, **80**, 1950, p. 580.

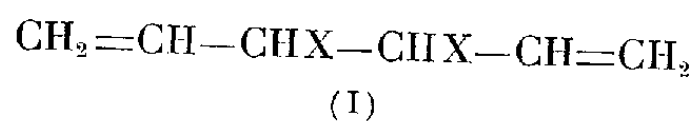
(<sup>3</sup>) R. V. POUND, *Phys. Rev.*, **79**, 1950, p. 685.

(<sup>4</sup>) *Phys. Rev.*, **94**, 1954, p. 630.

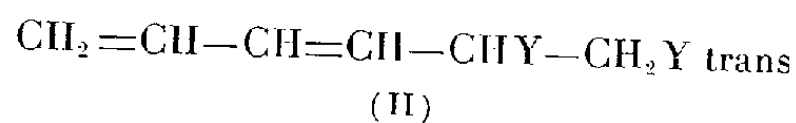
(Commissariat à l'énergie atomique, Saclay.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition allylique dans la série des hexadiènes disubstitués*. Note (\*) de M. PIERRE MARTINET, présentée par M. Marcel Delépine.

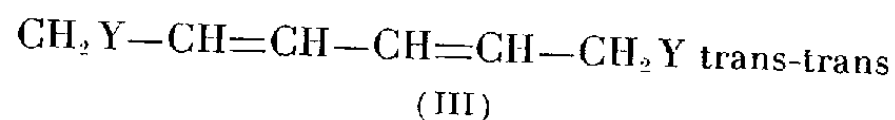
Une Note précédente (<sup>1</sup>) a montré qu'une réaction de double échange accompagnée de transposition allylique est, pour tout hexadiène disubstitué du type (I)



susceptible de conduire à la formation de neuf isomères. Cependant deux seuls



et

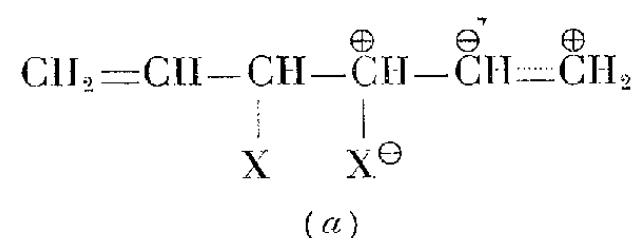


s'isolent expérimentalement. Ce fait n'est pas en opposition avec la théorie, à condition d'envisager l'interprétation suivante :

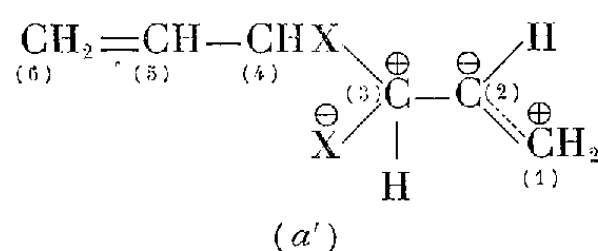
Si, comme l'admet Prévost <sup>(2)</sup>, la réaction de double échange



met en jeu une forme prépolarisée de la molécule RX, précédant soit la formation d'un ion carbénium mésomère dans le cas de processus pseudomonomoléculaire, soit la formation d'un complexe préalable entre RX et Y<sup>-</sup> dans le cas de processus bimoléculaire (<sup>3</sup>), nous pouvons supposer que dans la première phase de la réaction le diène (1) prendra la forme prépolarisée (*a*)



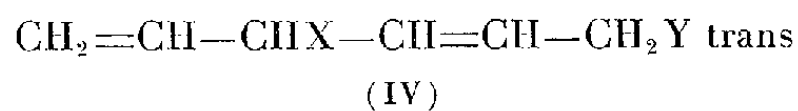
celle-ci pour des raisons d'ordre électrostatique, adoptera l'allure privilégiée ( $a'$ )



La molécule antagoniste AY, généralement minérale et toujours ionisable au sens d'Arrhénius, fournit l'ion  $Y^-$ ; celui-ci en raison de sa charge négative sera attiré par les centres positifs de la molécule prépolarisée ( $a'$ ), c'est-à-dire par les carbones 1 ou 3.

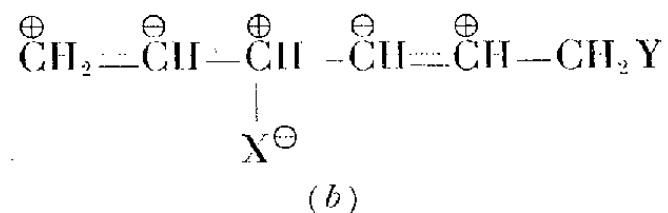
A ce point de vue le carbone 1 sera plus favorisé que le carbone 3 : ce dernier est protégé, en effet, d'une part par les charges négatives de prépolarisation portées par X et C<sub>(2)</sub>, ce qui va engendrer autour de lui un « empêchement électrostatique », d'autre part par l'empêchement stérique que peuvent créer ses atomes et radicaux substituants.

C'est donc principalement vers le carbone 1 que sera attiré l'ion  $Y^-$ , et c'est sur ce carbone qu'il se fixera le plus aisément. Par réarrangement moléculaire ultérieur (<sup>2</sup>), c'est donc le composé intermédiaire (IV)

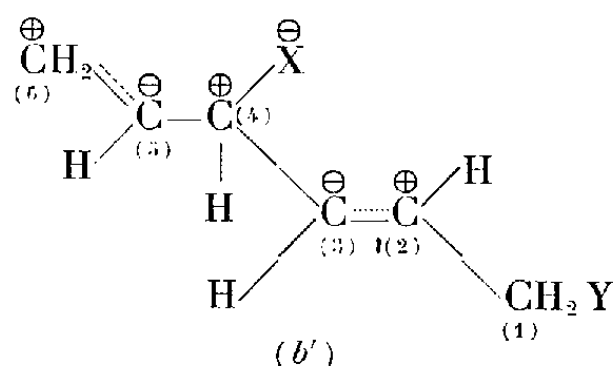


qui aura toute raison de se former et de se former seul.

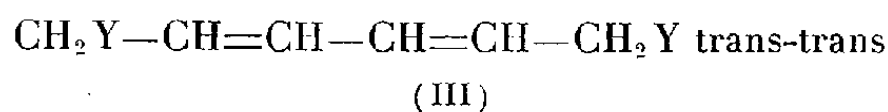
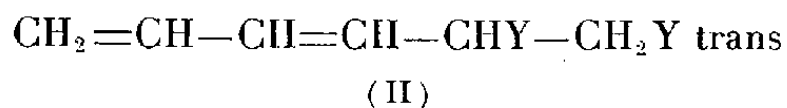
Dans la deuxième phase de la réaction une même succession d'états intermédiaires devra être invoquée; le composé (IV) prendra d'abord la forme prépolarisée (*b*)



dont la structure favorisée s'écrit



Pour les mêmes raisons que précédemment le carbone 4 sera masqué à l'ion  $Y^-$ . C'est principalement aux carbones 2 ou 6 que cet ion tendra à se fixer; et il lui sera plus facile de le faire en 6 qu'en 2 pour des raisons d'ordre stérique. Les deux seuls composés



apparaîtront, le composé (III), au surplus, en plus grande abondance que le composé (II); c'est effectivement ce qui s'observe.

Par substitution d'un atome de chlore ( $Y = Cl$ ) à chacun des groupements hydroxyles ( $Y = OH$ ) du divinylglycol nous avons isolé deux seuls dichlorures (\*):

le dichloro-1.2 hexadiène-3.5 trans (type II);

le dichloro-1.6 hexadiène-2.4 trans-trans (type III)

et le second est sensiblement deux fois plus abondant que le premier.

L'action de  $PBr_3$  sur le divinylglycol (type I,  $X = OH$ ,  $Y = Br$ ), réalisée d'abord par Prévost (3), conduit, de son côté, à la formation prépondérante de dibromo-1.6 hexadiène-2.4 trans-trans (type III); par la suite Farmer et ses élèves (6) ont isolé en plus de petites quantités d'un autre dibromure auquel ils ont attribué la structure d'un dibromo-4.3 hexadiène-1.5; nous estimons plutôt qu'il s'agissait du dibromo-1.2 hexadiène-3.5 trans (type II). Des travaux en cours nous permettront de confirmer sous peu cette opinion.

(\*) Séance du 9 septembre 1957.

(1) P. MARTINET, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 181.

(2) *Bull. Soc. Chim. (Colloque International de Montpellier)*, 1951, p. C. 1.

(3) C. PRÉVOST, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 245.

(4) P. MARTINET, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 746.

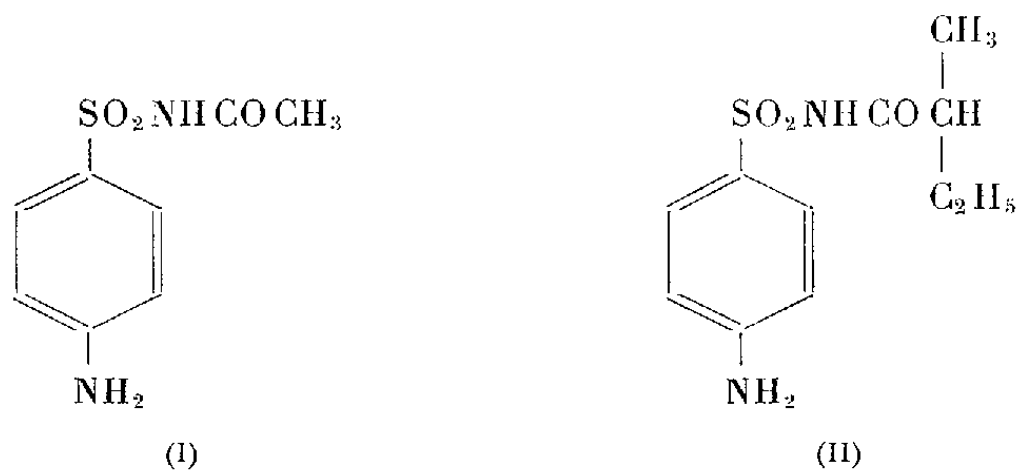
(5) *Ann. Chim.*, 10, 1928, p. 401.

(6) FARMER, LAROCIA, SWITS et THORPE, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 2339.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sulfamides stéréoisomériques* : N<sub>1</sub>-éthylméthylacétylsulfanilamides racémique et lévogyre. Note de MM. BJARNE SAMDAHL et ARNEFINN PAULSEN, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Poursuivant nos recherches sur des sulfamides stéréoisomériques, nous avons préparé les formes racémique et lévogyre du N<sub>1</sub>-éthylméthylacétylsulfanilamide. Nous décrivons la préparation et les propriétés de ces composés.

Il nous a paru intéressant d'étudier des sulfamides stéréoisomériques <sup>(1)</sup> d'une constitution chimique aussi simple que possible. Comme le sulfacétamide (Albucid) (I) est un des plus simples sulfamidés et connaissant la valeur thérapeutique élevée de ce composé, nous avons choisi de préparer le N<sub>1</sub>-éthylméthylacétylsulfanilamide (II), corps très voisin du premier au point de vue structure chimique et de faire comparer l'action antibactérienne de ces deux composés.



L'acide éthylméthylacétique a été préparé par action de l'anhydride carbonique sur le magnésien du chlorure de butyle secondaire suivant les méthodes usuelles. Pour dédoubler l'acide racémique nous avons essayé différentes méthodes, mais chaque fois avec des résultats peu satisfaisants. Il a fallu alors nous adresser à la méthode de Schütz et Markwald <sup>(2)</sup> bien que cette méthode soit très longue, exigeant plus de 20 recristallisations dans l'eau des sels bruciniques. La cause en est, d'après lesdits auteurs, à ce que les sels bruciniques des acides éthylméthylacétiques droit et gauche sont vraisemblablement isomorphes. Il nous a fallu effectuer 25 cristallisations des sels bruciniques, dans l'eau, pour obtenir le composé gauche, c'est-à-dire le produit le moins soluble, avec un pouvoir rotatoire constant.

Trouvé :  $\alpha_{20^\circ} - 16^\circ,65$  (tube 1 dm) (Schütz et Markwald ont indiqué :  $\alpha_{20^\circ} - 16^\circ,67$  dans les mêmes conditions). Nous n'avons pas réussi à isoler l'isomère droit à l'état pur. Les acides racémique et gauche ont été transformés en chlorures d'acide par distillation d'un mélange desdits acides



et du chlorure de benzoyle, en suivant à peu près le mode opératoire qu'a indiqué Brown <sup>(3)</sup> pour la préparation des autres chlorures d'acide. En utilisant le chlorure de benzoyle au lieu du chlorure de thionyle, nous avons directement obtenu les chlorures d'acide suffisamment purs pour les réactions ultérieures (Rdt 70 %). Les chlorures d'acide ont été condensés avec le N<sub>4</sub>-acétylsulfanilamide en présence de pyridine d'après les techniques usuelles. L'hydrolyse a été réalisée par action de l'acide chlorhydrique en milieu alcoolique, dans des conditions bien déterminées. Nous avons obtenu ainsi les composés cherchés à l'état de pureté.

N<sub>1</sub>-éthylméthylacétylsulfanilamide racémique : Cristaux incolores, F 167-168° corr., solubles dans environ 3000 p. d'eau, dans 25 p. d'alcool 95° et très solubles dans l'acétone. Diazoté et copulé avec le β-naphtol, il donne une coloration rouge; avec la N-(α-naphtyl)-éthylènediamine, on obtient une coloration violette. Quand on chauffe quelques centigrammes de la substance avec 1 ml d'acide sulfurique concentré, additionnés de 3-4 gouttes d'alcool éthylique, on perçoit nettement une odeur caractéristique, rappelant celle de l'ananas.

N<sub>1</sub>-éthylméthylacétylsulfanilamide gauche : Cristaux incolores, F 167-168° corr. (Le point de fusion du mélange des deux corps reste le même.)  $[\alpha]_D^{20} = -2,7^\circ$  (alcool 95°) c. 3,66.

La solubilité et les réactions chimiques sont naturellement identiques pour ces deux corps.

Les essais bactériologiques *in vitro*, effectués par M. S. Funder, à l'Institut Pharmaceutique de l'Université d'Oslo, ont montré qu'il n'existe pas de différence nette entre l'action bactériostatique des dérivés racémique et gauche, vis-à-vis de *Klebsiella pneumoniae*, *Proteus Morganii* et *Escherichia coli*. Il ressort aussi des essais *in vitro* que les éthylméthylacétylsulfanilamides sont beaucoup moins efficaces sur lesdits microbes que le sulfacétamide, sauf sur *E. coli* où l'action antibactérienne s'est montrée presque la même pour ces trois composés. Les dérivés racémique et gauche ont été aussi examinés à l'égard de leur action sur *Streptococcus pyogenes* chez la Souris. Ces essais *in vivo*, réalisés par M. F. Boyer à l'Institut Pasteur, à Paris, ont montré que le racémique possède une activité à peu près analogue à celle du sulfanilamide et que le dérivé gauche semble légèrement supérieur.

(<sup>1</sup>) B. SANDALH et B. BERG, *Bult. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 461 et 18, 1951, p. 94; B. SANDALH et E. HOFF, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1903; B. SANDALH et A. KJELBERG, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2367.

(<sup>2</sup>) O. SCHÜTZ et W. MARKWALD, *Ber.*, 29, 1896, p. 52.

(<sup>3</sup>) H. C. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1325.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Modification de la méthode de Young, Pratt et Biale en vue de l'amélioration du dosage de l'éthylène émis par les végétaux.* Note de M. PHAN-CHON-TÔN, présentée par M. Raoul Combes.

En donnant à la solution perchlorique de perchlorate de mercure (réactif fixateur d'éthylène proposé par Young, Pratt et Biale) un support solide adsorbant, le gel de silice, il a été possible d'absorber et de doser des quantités de ce gaz de l'ordre de quelques dizaines de millimètres cubes. Ainsi améliorée, cette technique permet de faire des expériences sur de très petites quantités de matériel et de diminuer la durée des essais.

L'étude de la production d'éthylène par les végétaux nécessite une technique très fine de captation et d'évaluation du volume du gaz émis. Jusqu'à ce jour, la méthode proposée par R. E. Young, H. K. Pratt et J. B. Biale<sup>(1)</sup> peut être considérée comme la meilleure, puisqu'elle permet de doser, dans l'air, des concentrations d'éthylène aussi faibles que 0,5 parties par million. Rappelons qu'elle consiste à absorber l'éthylène par une solution perchlorique de perchlorate de mercure, puis à le libérer dans un appareil de Warburg pour en mesurer le volume.

Telle qu'elle a été décrite par ses auteurs, cette méthode permettait de mesurer, avec une erreur relative de 5 %, des volumes d'éthylène compris entre 0,5 et 5 cm<sup>3</sup>. Ces quantités, petites du point de vue absolu, sont en réalité très grandes si l'on tient compte de la faible production d'éthylène par les végétaux; celle-ci, en effet, fluctue, pour la plupart des fruits, entre 0,05 et 5 cm<sup>3</sup>/kg en 24 h<sup>(2)</sup>. L'application de cette méthode dans sa forme originelle nécessiterait donc, pour une étude correcte, l'emploi de grandes quantités de matériel et l'étalement des expériences sur de longs intervalles de temps. C'est pourquoi nous avons cherché à améliorer la finesse de cette technique.

Dans nos études précédentes sur les fruits, les fleurs et le *Penicillium digitatum*<sup>(2)</sup>,<sup>(3)</sup>,<sup>(4)</sup>, nous avons déjà amélioré sensiblement la finesse du dosage en utilisant, pour l'absorption, des barboteurs de faible diamètre et de grande hauteur. Rappelons, à cet effet, que, pour obtenir un bon dosage, il faut :

- 1° une colonne absorbante de grande hauteur, afin d'obtenir un bon épuisement de l'éthylène du mélange gazeux;
- 2° un petit volume de réactif, afin d'avoir une grande proportion de complexe éthylène-mercure dans le liquide<sup>(2)</sup>.

Nous avons pu, récemment, réaliser de façon plus satisfaisante ces conditions, en donnant au réactif fixateur un support solide. A cet effet, nous avons utilisé le gel de silice pour chromatographie 100-200 de la Maison Touzart et Matignon, qui offre plusieurs avantages :

- 1° Il retient le liquide réactif;
- 2° Il se présente sous la forme d'une poudre à grains très fins, donc à grande surface d'absorption;
- 3° Il n'est pas attaqué par le réactif, qui est acide (acide perchlorique 2N).

Nous imprégnons le gel de silice de réactif dans la proportion de deux parties de gel sec pour une partie (en poids) de solution de perchlorate. Afin d'éviter l'évaporation et la souillure de la poudre absorbante ainsi réalisée par des traces éventuelles d'éthylène, cette poudre est conservée à 0° C dans un récipient étanche.

Pour fabriquer une colonne d'absorption, on prend un tube de verre d'environ 7 mm de diamètre et 10 cm de long. A une extrémité, on introduit un bouchon de laine de verre propre. Par l'autre ouverture, on introduit la poudre absorbante, puis un deuxième bouchon de laine de verre. A l'aide de deux bâtons de verre, on appuie sur l'un et l'autre bouchons pour tasser la poudre de façon à obtenir une colonne homogène. La quantité de poudre doit être telle que la colonne tassée ait environ 5 ou 6 cm de long (soit à peu près 2 g). Cette longueur s'est avérée suffisante pour une bonne absorption. Par ailleurs, une bonne colonne ne doit pas occasionner une surpression en amont de plus de 2 à 3 mm de mercure.

Pour l'absorption d'éthylène dans un essai, on adapte le tube ainsi préparé à la sortie de la cellule à fruits ou de la fiole de culture de *Penicillium*. Le débit d'air optimum est de l'ordre de 5 l/h. Une faible hygrométrie entretient l'humidité de la colonne et favorise la fixation, mais il faut veiller à ce que la colonne ne soit pas colmatée par l'eau. Il faut maintenir la colonne à 0° C pendant l'absorption.

Pour doser l'éthylène fixé, on introduit la poudre absorbante dans un compartiment d'une fiole de Warburg, en poussant avec un bâton de verre pour faire sortir la poudre du tube de verre. Dans une deuxième fiole, on met une même quantité de poudre vierge qui sert de témoin. On ajuste au volume requis avec du réactif liquide vierge. Ce complément de réactif liquide sert à mettre la poudre absorbante en suspension afin de faciliter la réaction de libération par l'acide chlorhydrique. La suite du dosage se fait selon la technique originelle <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>; on prendra soin d'agiter énergiquement les fioles après avoir mélangé le réactif avec l'acide chlorhydrique, de manière à maintenir les grains du gel de silice en suspension dans le liquide réactionnel. Si le gel reste au fond du liquide pendant la durée de la mesure, la libération risque d'être incomplète.

Le calcul du volume d'éthylène se fait comme suit. Appelons  $h$ ,  $k$  et  $v$  respectivement la dénivellation manométrique de l'appareil contenant la poudre ayant fixé l'éthylène, la constante de cet appareil et le volume,

calculé d'après la formule  $v = hk$ , et  $h'$ ,  $k'$  et  $v'$  les mêmes données correspondant à l'appareil témoin, avec  $v' = h'k'$ . Le volume d'éthylène libéré est :  $v - v'$ .

Les avantages que présente cette technique sont nombreux et de divers ordres. Nous ne retenons que le plus important, qui réside dans le fait que le volume de réactif nécessaire à la fabrication d'une colonne absorbante de 5 cm de long est très petit. En effet, celle-ci se fait avec environ 2 g de poudre, soit 0,66 cm<sup>3</sup> de réactif liquide. Si l'on se souvient que le plus petit volume que nous pouvions employer pour obtenir une bonne absorption avec le réactif liquide était de 10 cm<sup>3</sup>, cette technique constitue une amélioration considérable, car dans 0,66 cm<sup>3</sup>, quelques dizaines de millimètres cubes d'éthylène donnent une bonne proportion de complexe, et par conséquent un bon dosage. Pouvant apprécier de si faibles quantités d'éthylène, cette technique nous permet de faire des expériences avec très peu de matériel et, par suite, de multiplier les conditions d'expérimentation. Elle permet aussi de réduire la durée des essais.

Mais il est évident qu'une technique aussi fine est conditionnée par la précision du dosage de Warburg. On doit disposer d'un bon appareil, placé dans une enceinte à température constante, et surtout de fioles dont le volume et la forme soient bien adaptés aux besoins. Il faut également veiller à écarter toutes les plus petites causes d'erreur, et se souvenir du fait que l'éthylène peut être présent dans l'air à l'état de traces.

Nous avons fait un certain nombre de contrôles; on trouvera dans le tableau ci-dessous quelques-uns des résultats obtenus.

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> envoyé (mm <sup>3</sup> ).	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> retrouvé (mm <sup>3</sup> ).	Erreur absolue (mm <sup>3</sup> ).	Erreur relative (%).
120	115	—5	4,2
90	86,5	—3,5	4
45	42,5	—2,5	5
90	84	—6	6,6
86	85	—1	1,2

L'erreur relative est, comme on peut le voir, de l'ordre de 4 %.

Il semble donc que cette technique constitue une amélioration très sensible de la méthode de Young, Pratt et Biale, et qu'elle nous permettra d'approfondir les modalités de la production d'éthylène par les végétaux.

(<sup>1</sup>) *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 551-555.

(<sup>2</sup>) PHAN-CHON-TÔN, *Mémoire de Diplôme d'Études supérieures*, Sciences naturelles, Paris, 1956.

(<sup>3</sup>) PHAN-CHON-TÔN, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 171.

(<sup>4</sup>) PHAN-CHON-TÔN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1243.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur l'activité phytotoxique de quelques dérivés trihalogénés de l'acide acétique*. Note de M. **PIERRE POIGNANT**, présentée par M. Raoul Combes.

Les dérivés trichlorofluorés de l'acide acétique et l'acide trifluoracétique sont moins phytotoxiques sur graminées que l'acide trichloracétique; ils sont aussi moins phytotoxiques sur dicotylédones telles que lin et colza, et pourraient être utilisés pour le désherbage sélectif de ces cultures à doses plus élevées que l'acide trichloracétique.

L'acide trichloracétique et un grand nombre de ses dérivés (<sup>1</sup>) possèdent une forte phytotoxicité sur diverses espèces de graminées qui justifie leur emploi comme herbicide.

Le fluor étant un halogène souvent plus toxique que le chlore, nous avons cherché si la substitution d'un, deux et trois atomes de chlore par du fluor dans la molécule d'acide trichloracétique ne donnerait pas naissance à des produits plus actifs.

*Techniques d'essais.* — Tous les essais ont été effectués en serre sur blé (*Triticum vulgare*, var. Vilmorin 27) cultivé dans des godets de terre franche à raison de 10 plantes par godet de 10 cm de diamètre. Chaque traitement a été répété quatre fois dans chaque série dont le nombre minimum était de 3.

1° *Essais de pré-émergence* : 48 h après le semis mais avant toute levée (stade « point blanc ») par pulvérisation des dilutions à l'essai.

2° *Essais de post-émergence* : Sur plantules au stade 1 feuille (8 à 10 cm de longueur) par pulvérisation.

Certains produits furent aussi expérimentés sur maïs (*Zea Mays*) et pâturin annuel (*Poa annua*).

**PRODUITS.** — Nous avons essayé, sous forme de sel de sodium en solution aqueuse, les acides trichloracétique (TCA), dichlorofluoracétique (DCFA), chlorodifluoracétique (CDFA) et trifluoracétique (TFA). Comme produit de référence, l'acide 2.2-dichloropropionique (dalapon) a été employé dans les mêmes conditions.

**RÉSULTATS.** — Les concentrations de 0,075, 0,15, 0,30, 0,60, 1,20 et 2,40 % correspondent, par extrapolation, aux doses de 1,25, 2,50, 5, 10, 20 et 40 kg/ha.

1° *Essais de pré-émergence sur blé.* — Les résultats, mesurés 40 jours après le traitement, sont consignés dans le tableau I.

Ils montrent que les acides dichlorofluoro- et chlorodifluoro-acétiques sont environ deux fois moins actifs que l'acide trichloracétique tandis que les acides trifluoracétique et 2.2-dichloropropionique le sont quatre fois moins environ.

Tous ces acides halogénés induisent à doses convenables les mêmes phénomènes d'altération; aux doses phytocides, la destruction n'intervient qu'après la germination, mais avant que la première feuille ne soit dégagée de la

coléoptile. A doses sub-létales, la croissance des deux premières feuilles est très fortement inhibée, tandis que celle de nombreuses talles rachitiques (de quelques millimètres à quelques centimètres de long) est au contraire puissamment stimulée.

TABLEAU I.

*Phytotoxicité sur blé en pré-émergence.  
Résultats obtenus 40 jours après le traitement.*

Nature des produits.	% de destruction aux concentrations de				
	0,075 %.	0,15 %.	0,30 %.	0,60 %.	1,20 %.
Acide trichloracétique.....	55	90	100	—	—
» dichlorofluoracétique.....	—	50	100	100	—
» chlorodifluoracétique.....	—	50	97,50	100	—
» trifluoracétique.....	—	10	45	87,50	100
» 2.2-dichloropropionique....	—	25	57,50	77,50	100

TABLEAU II.

*Phytotoxicité sur blé, en post-émergence.  
Résultats obtenus 40 jours après le traitement*

Nature des produits.	% de destruction aux concentrations de				
	0,15 %.	0,30 %.	0,60 %.	1,20 %.	2,40 %.
Acide trichloracétique.....	52,50	90	100	—	—
» dichlorofluoracétique.....	0	25	65	80	100
» chlorodifluoracétique.....	0	17,50	35	75	100
» trifluoracétique.....	0	0	20	50	—
» 2.2-dichloropropionique....	78	100	100	—	—

2° *Essais de post-émergence sur blé.* — Les résultats, mesurés 40 jours après le traitement, sont consignés dans le tableau II, dont l'examen montre que :

a. La substitution du chlore par du fluor dans la molécule d'acide trichloracétique diminue l'activité phytotoxique comme en essais de préémergence. Les acides dichlorofluoro- et chlorodifluoro-acétiques sont environ quatre fois moins actifs que l'acide trichloracétique, et l'acide trifluoracétique l'est huit fois moins.

b. L'acide 2.2-dichloropropionique possède au contraire une activité nettement supérieure à celle du TCA.

D'autres essais effectués sur maïs, pâturin annuel et vulpin des champs (*Alopecurus agrestis*) confirment l'échelle d'activité établie sur blé. Parallèlement, nous avons observé en essais de plein-champ que les dérivés chlorofluorés de l'acide acétique et le TFA sont moins phytotoxiques sur lin (*Linum usitatissimum*) et colza (*Brassica campestris oleifera*) que l'acide trichloracétique. A doses convenables, supérieures à celles nécessaires avec TCA, ces dérivés

pourraient être, par exemple, appliqués au désherbage sélectif des deux cultures précitées pour détruire certaines graminées annuelles telles que le vulpin des champs.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 940.

AGRONOMIE. — *Le problème de l'homogénéisation artificielle des fruits après leur cueillette en vue de leur commercialisation. Applications à la banane. Techniques des alternances des traitements.* Note (\*) de M. ALEXANDRE TSALPATOUROS, présentée par M. Roger Heim.

Un lot de régimes de bananes en vie sur leurs plants, comme d'ailleurs tout lot de fruits considérés sur leurs arbres, ne peut jamais atteindre le même état ni, par conséquent, le même degré de maturité en même temps pour être commercialisé rationnellement sans tri. Des traitements supprimant la disparité d'états des fruits s'imposent donc après leur cueillette.

On sait qu'après sa cueillette la banane continue à respirer; elle consomme de l'oxygène et émet du gaz carbonique et de la vapeur d'eau.

On peut lire sur le graphique ci-contre (<sup>1</sup>) la cadence d'émission et de diffusion dans l'ambiance du gaz carbonique par kilogramme de fruits et par heure, à 80 % d'humidité et à chacune des températures figurant à côté des courbes; on constate que plus la température du fruit est élevée dans les limites compatibles avec sa survie, plus l'émission est abondante.

Nous devons signaler que les quantités de gaz carbonique portées sur le graphique sont celles du gaz ayant diffusé dans l'ambiance, mais il reste entendu que la cadence de diffusion du gaz ne correspond pas forcément à la cadence de production de celui-ci à l'intérieur du fruit, le gaz venant alors augmenter la concentration en gaz carbonique à l'intérieur de celui-ci.

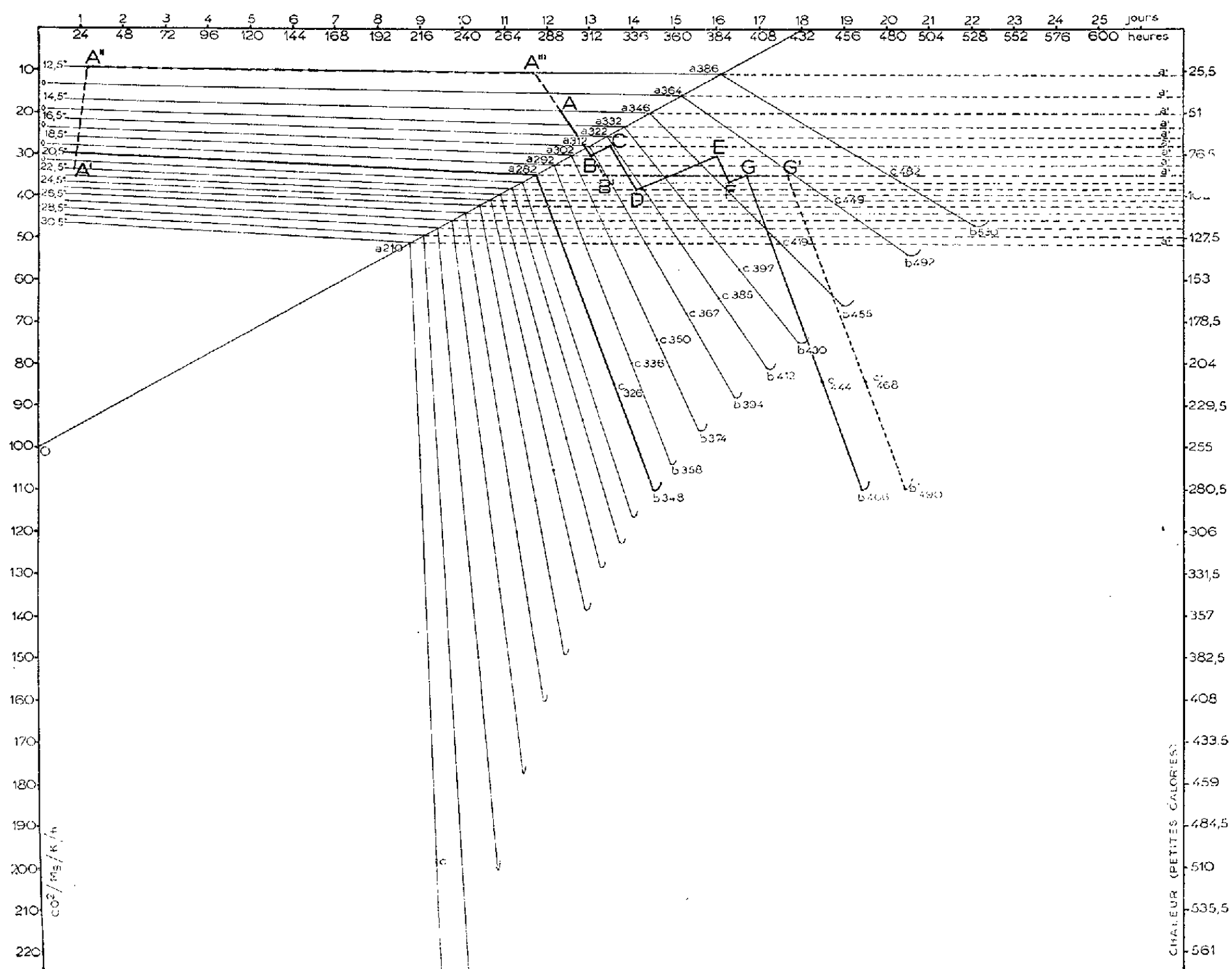
Quoi qu'il en soit, les courbes-types du graphique ont été établies avec des fruits d'études, et, de 0 à *a*, elles correspondent à la survie préclimactérique de la banane dont on sait que le terme s'accompagne du virage de couleur; de *a* à *b*, elles nous renseignent sur sa survie climactérique.

Pour un fruit commercial, c'est-à-dire cueilli et traité en vue d'un besoin commercial déterminé, les points *a* se trouvent déplacés, soit à gauche de leur position d'études sur la portion préclimactérique des courbes, soit à droite de cette position le long des lignes horizontales *aa'*, suivant que les traitements administrés ont visé le raccourcissement ou au contraire l'allongement de la survie de ce fruit commercial.

La production de gaz carbonique s'accompagne de production de chaleur et nous avons figuré en ordonnées les quantités de chaleur correspondant

aux quantités de gaz carbonique émis et que nous devons lire sans oublier qu'elles ne correspondent pas forcément aux quantités réellement produites. Cette approximation suffira aux besoins de notre propos.

Contrairement au gaz carbonique, la chaleur, sitôt produite, diffuse et se propage en totalité et sa transmission s'opère suivant les trois modes connus : la conductibilité qui suppose un contact solide, la convection qui suppose un intermédiaire fluide et le rayonnement qui suppose l'absence d'écrans isolants.



Nous avons émis, pour nos travaux, l'hypothèse que dans un lot hétérogène de fruits, les uns se comportaient comme « donneurs » d'énergie thermique et les autres comme « accepteurs » de celle-ci.

Puisque les régimes les moins chauds, en acceptant la chaleur transmise par les régimes les plus chauds, voient leur processus métabolique s'accélérer et que les régimes les plus chauds, en cédant leur chaleur aux régimes les moins chauds, se rafraîchissent et voient leur processus métabolique



se ralentir, il doit exister une architecture de disposition des régimes telle qu'au bout d'un certain temps l'homogénéisation du lot sera obtenue par la seule vertu de cette cession et de cette acceptation d'énergie, combinées au ralentissement et à l'accélération du métabolisme qui en résultent.

En réalisant dans un entrepôt, volontairement ou involontairement, une architecture de disposition des régimes convenable, on peut obtenir, en ambiance immobile, l'homogénéisation des lots permettant leur commercialisation et c'est grâce à cela que les mûrisseurs professionnels peuvent exercer leur activité.

Cependant, les dits mûrisseurs, opérant en ambiance immobile, sont obligés de subordonner leurs besoins commerciaux aux exigences du métabolisme du fruit qui peut être ou trop lent ou trop rapide à leur gré.

Pour contrôler alors le métabolisme du fruit, les mûrisseurs opèrent en brassant les atmosphères, ce qui leur permet de traiter celles-ci de façon à imposer aux fruits des conditions fixes dont nous ne retenons ici que la condition thermique chaude ou froide.

Mais l'imposition de la condition fixe au sein d'un lot hétérogène maintient malheureusement l'hétérogénéité originelle.

En effet, c'est le mûrisseur qui règle volontairement la vitesse d'administration de la condition qu'il veut imposer; si cette vitesse est réglée pour bien rafraîchir les régimes les plus « impatientes », tout se passe comme si elle refroidissait trop les régimes les plus « endormis », ou inversement, si elle est réglée pour bien réchauffer les retardataires, tout se passe comme si elle chauffait trop les plus avancés. Cependant, la disparité persiste et le lot qui ne peut mûrir que par étapes, ne peut être livré en même temps aux détaillants.

Nous avons vérifié ce qui précède en opérant sur des lots de 500 kg et de 1 t. Nous avons imposé à l'atmosphère des conditions qui ont permis aux fruits de suivre l'itinéraire  $AB' G' b' 490$  et avons constaté qu'en  $G'$ , il s'en fallait de beaucoup que les régimes virent au jaune en même temps et qu'en  $b' 490$ , il s'en fallait de beaucoup qu'ils aient atteint tous le même degré de maturité.

*Techniques des alternances des traitements.* — Sur des lots de même volume que ci-dessus, en prenant le fruit dans notre entrepôt expérimental après que ce fruit ait suivi l'itinéraire  $A' A'' A'''$ , dans un état figuré par le point A, au lieu d'imposer la condition thermique fixe comme précédemment, nous avons imposé une condition tantôt plus chaude et tantôt plus froide que celle représentée par la température optimum de maturation qui a été reconnue comme étant pour ces lots de  $20,5^{\circ} C$  <sup>(2)</sup>.

En réalité, nous avons suivi l'itinéraire  $ABCDEFG b 466$  et avons constaté que tout en raccourcissant le temps de maturation et en obtenant

une certaine bonne qualité de banane mûrie, nous obtenions une homogénéisation remarquable des lots.

Tout se passait comme si les régimes les plus chauds accusaient parfaitement le traitement renversé et comme si les régimes les moins chauds « profitaient », après renversement du traitement, des effets du traitement précédent. La disparité était supprimée tant au stade du tournage qu'au stade de la maturité.

Nous espérons que ces techniques convenablement adaptées pourront être étendues à la période de l'entreposage pour le transport de la banane et qu'elles seront celles de l'avenir puisqu'elles allient la rapidité et une qualité acceptable de maturation à l'homogénéisation parfaite des lots.

(\*) Séance du 9 septembre 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2761.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1218.

#### ENDOCRINOLOGIE. — *Ovaire maternel et masculinisation fœtale.*

Note de M. MAURICE MAROIS, présentée par M. Robert Courrier.

Chez la Ratte gravide castrée dont la gestation est maintenue par la progestérone, le dipropionate d'androstènediol perd son pouvoir inhibiteur du développement fœtal et retrouve, sur les fœtus femelles, son pouvoir masculinisant. La participation de l'ovaire à ces phénomènes est discutée.

Au cours d'une étude sur les relations entre cancer et grossesse (<sup>1</sup>), nous avons constaté que le développement des fœtus souffre relativement peu du développement simultané sur la Ratte gravide d'une volumineuse tumeur greffée, le myélôme T 58 de M. Guérin (<sup>2</sup>) : ainsi, il est difficile de freiner le développement fœtal. Ce fait souligne l'intérêt de l'observation de A. Jost (<sup>3</sup>) sur l'action du dipropionate d'androstènediol : cet androgène, injecté à des rattes gestantes détermine une forte réduction de la croissance des embryons.

Recherchant le mode d'action de cette substance, nous avons constaté, sur deux tests particuliers, qu'elle ne freine ni l'anabolisme protéique, ni les multiplications cellulaires (<sup>4</sup>). Ces résultats nous laissaient supposer qu'elle n'intervient pas par action directe sur la croissance fœtale. Nous avons démontré ensuite (<sup>5</sup>) qu'elle agit par l'intermédiaire de l'ovaire : injecté à des rattes ovariectomisées dont la gestation est maintenue par la progestérone, l'androstènediol a perdu son pouvoir nocif sur la croissance des fœtus.

Un autre aspect fort important de l'effet de cette substance sur le fœtus a été mis en lumière par A. Jost (<sup>6</sup>) : alors que le dipropionate d'andro-

stènediol est nettement masculinisant chez l'adulte, il n'est pratiquement pas virilisant sur les fœtus femelles (<sup>7</sup>).

Les résultats que nous apportons [très brièvement décrits dans une publication antérieure (<sup>8</sup>)] lèvent ce paradoxe.

Voici nos expériences :

Des rattes Wistar sont isolées avec des mâles entre 18 et 9 h. Des frottis vaginaux sont effectués chaque matin. Nous appelons premier jour de la grossesse le jour où nous constatons la présence de spermatozoïdes dans les frottis. Le 14<sup>e</sup> jour, tous les rats subissent une laparotomie; nous vérifions ainsi l'évolution de la gestation. Les animaux sont alors répartis en deux lots :

— un premier lot reçoit une injection sous-cutanée quotidienne de 10 mg de dipropionate d'androstènediol du 14 au 20<sup>e</sup> jour inclus.

— un deuxième lot, ovariectomisé le 14<sup>e</sup> jour, reçoit, du 14 au 20<sup>e</sup> jour, deux injections sous-cutanées quotidiennes : l'une de 4 ou 10 mg de progestérone, l'autre de 10 mg de dipropionate d'androstènediol. Les hormones sont en solution dans l'huile d'olive neutralisée (20 mg de dipropionate d'androstènediol par centimètre cube et 8 ou 20 mg de progestérone par centimètre cube).

Le 21<sup>e</sup> jour, les rats sont sacrifiés à la même heure. Les fœtus sont prélevés et pesés immédiatement à l'état frais, puis fixés dans du liquide de Bouin. Leur poids moyen était de 1700 mg chez les rattes du premier lot alors qu'il oscillait entre 3 300 et 3 700 mg chez celles du deuxième lot. Nous confirmons donc nos observations antérieures.

L'étude histologique des fœtus femelles nous a montré que :

1° Les sujets du premier lot, dont les mères avaient conservé leurs ovaires, ne présentent pas de signe net de masculinisation : en particulier, l'évolution du sinus urogénital n'a pas été modifiée : la formation du vagin s'est opérée normalement. Cette observation coïncide d'une manière absolue avec celle de A. Jost (<sup>6</sup>).

2° Par contre, les sujets du deuxième lot, dont les mères avaient été privées d'ovaires, offrent des signes de masculinisation : l'évolution du sinus urogénital a été modifiée au point que le vagin est toujours absent chez les très nombreux fœtus examinés.

Il semble donc que, dans nos conditions expérimentales, l'ablation des ovaires maternels, associée à l'injection de progestérone aient renversé les effets du dipropionate d'androstènediol : suppression de l'action freinatrice sur le développement fœtal et restitution des propriétés virilisantes.

Tels sont les faits. Comment les interpréter ?

a. En enlevant l'ovaire, nous supprimons une source de progestérone, mais aussi d'œstrogène; or celui-ci peut éventuellement avoir exercé une action antagoniste sur l'androgène. D'autre part, en injectant de la pro-

gestérone seule, nous administrons une substance considérée par certains comme faiblement androgène. Des expériences sont en cours pour réfuter ces objections. Si leurs résultats sont positifs, elles mettront au premier plan le rôle de l'ovaire.

*b.* Cet organe est connu pour imprimer un métabolisme propre à certains androgènes. Dans nos expériences, l'ovaire de gestation aurait ainsi protégé le fœtus femelle contre la masculinisation. Cette démonstration peut avoir un intérêt physiologique puisque la présence d'androgènes a été soupçonnée au cours de la gravidité dans certaines espèces.

*c.* Il est important de souligner une notion mise en lumière par A. Jost <sup>(1)</sup> à propos de l'action sur le développement fœtal : cette action varie selon la structure chimique des androgènes utilisés. Il serait intéressant, du point de vue des relations entre structure chimique et métabolisme, d'étudier avec notre schéma expérimental, la participation de l'ovaire maternel, sur le double test de la taille des fœtus et des réactions de leur tractus génital.

*d.* Remarquons, enfin, dans nos expériences, la différence de comportement des ovaires fœtaux et maternels, puisque chez les mères gravides castrées, l'ovaire fœtal n'a pas pu s'opposer à l'action masculinisante du dipropionate d'androstènediol.

<sup>(1)</sup> M. MAROIS, Travaux non publiés.

<sup>(2)</sup> *Tumeurs spontanées des animaux de laboratoire*, A. Legrand, Paris, 1954.

<sup>(3)</sup> *Ann. Endocrinologie*, 16, 1955, p. 283.

<sup>(4)</sup> M. MAROIS, *C. R. Soc. Biol.*, 151, séance du 23 mars 1957 (sous presse).

<sup>(5)</sup> M. MAROIS, *C. R. Soc. Biol.*, 151, séance du 13 avril 1957 (sous presse).

<sup>(6)</sup> *Rapports de la 3<sup>e</sup> Réunion des Endocrinologistes*, Bruxelles, Masson, Paris, 1955.

<sup>(7)</sup> Par ailleurs <sup>(3)</sup> les fœtus mâles ne montrent pas de trace nette d'une activité œstrogène de cette hormone.

<sup>(8)</sup> M. MAROIS, *C. R. Soc. Biol.*, 151, séance du 13 juillet 1957 (sous presse).

<sup>(9)</sup> *Ann. Endocrinologie*, 17, 1956, p. 118.

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Actions inhibitrices sur la genèse des potentiels positifs du soma neuronique*. Note de M<sup>me</sup> ANGÉLIQUE ARVANITAKI-CHALAZONITIS et M. NICOLAS CHALAZONITIS, présentée par M. Albert Policard.

Sur les somata géants d'*Aplysia* on démontre : 1<sup>o</sup> une dépolarisation croissante diminuant la fréquence des potentiels positifs ou les arrêtant; 2<sup>o</sup> une pointe entre deux potentiels positifs retardant la genèse du deuxième; 3<sup>o</sup> l'intrusion massive de potentiels post-synaptiques d'excitation inhibant transitoirement l'émission des potentiels positifs.

L'étude poursuivie sur des somata autoactifs [pointes et potentiels positifs <sup>(1)</sup>], dont certains manifestaient en outre de lentes oscillations du potentiel de base, montre :

1. Cependant qu'une polarisation croissante active la genèse des potentiels positifs [fréquence accrue;  $p_+p$  accélérée (*fig. 1*)], une dépolarisation

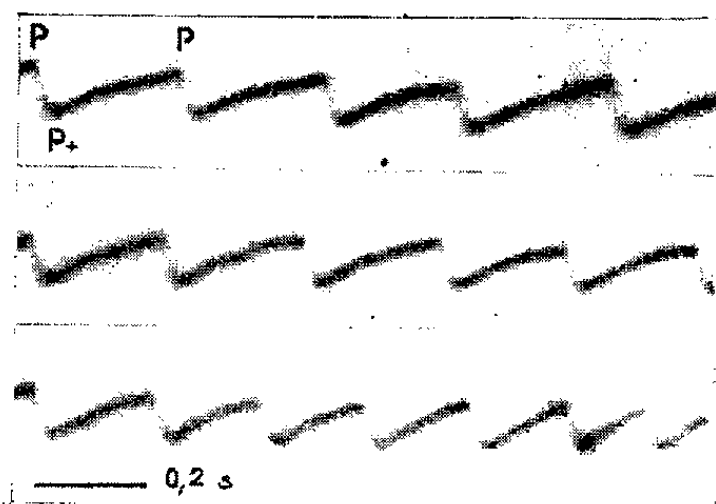


Fig. 1. — Potentiels positifs autorythmiques homogènes, exempts de pointes intercalaires. Trois portions consécutives d'un enregistrement continu, pendant que se développait spontanément une polarisation croissante. Température : 23,5° C.

croissante [dont on sait qu'elle accroît la fréquence des pointes ou en initie l'émission (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)], allonge au contraire la période des potentiels positifs (*fig. 2 A*).

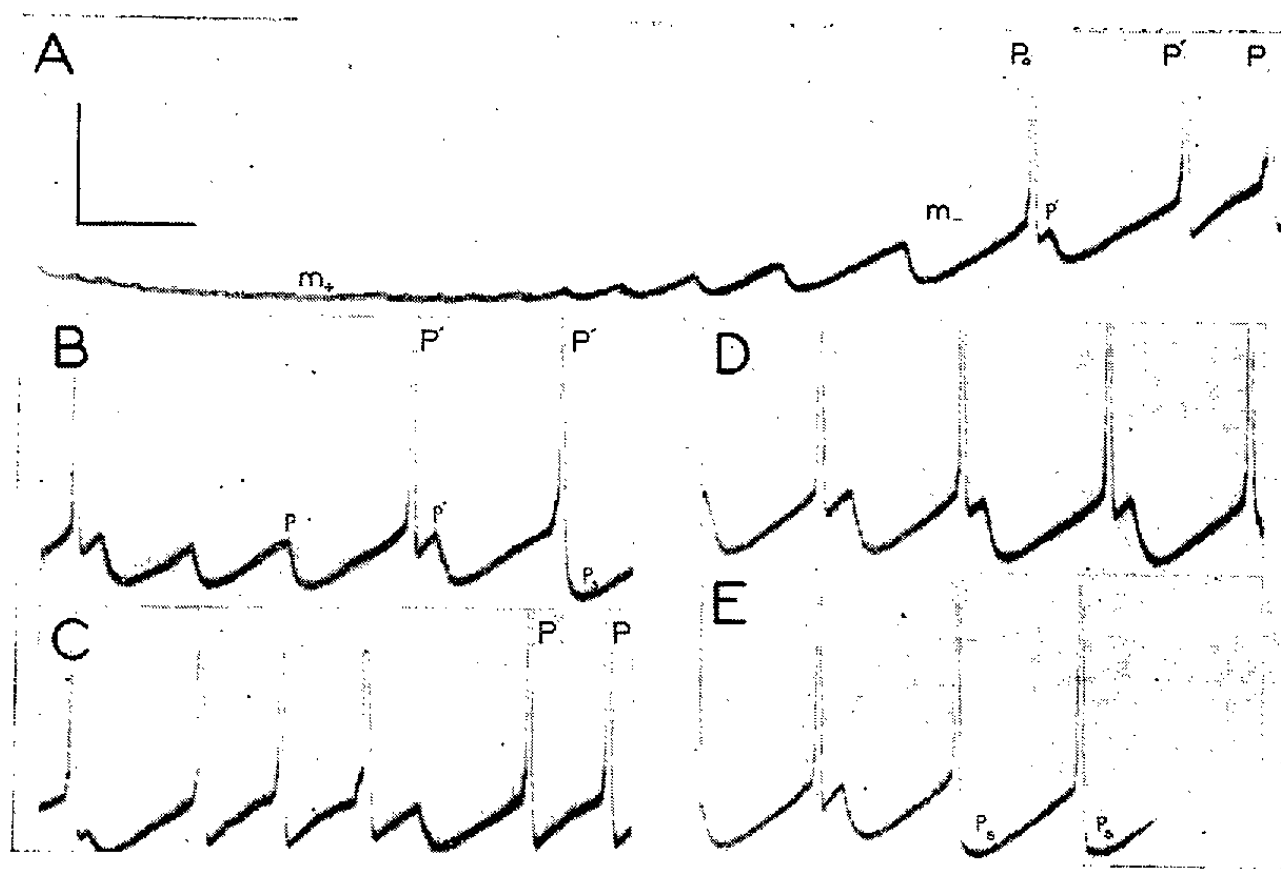


Fig. 2.

- A, avec la polarisation croissante, maximum en  $m_+$ , la fréquence des potentiels positifs avait atteint le maximum 16/s, compatible avec une réitération distincte (plus loin, fusion). Puis, la dépolarisation s'établissant croissante ( $m_+ \rightarrow m_-$ ), la fréquence des potentiels positifs décroît régulièrement, une première pointe  $P_0$  est initiée retardant la genèse de  $p'$  et favorisant l'émission de pointes pures;
- B, C, D, E, différents aspects de la compétition entre potentiels positifs et pointes, de périodes propres égales; B et C respectivement, potentiels positifs ou pointes, prédominent transitoirement; D et E, phases de « compromis » : pour une pointe, un potentiel positif est émis, décalé en D, ou synchronisé à la phase d'hyperpolarisation consécutive à la pointe, en E( $p_s$ ).

Échelles : 20 mV; 250 ms. Température : 22,5° C.

2. L'intrusion d'une pointe, au cours de l'intervalle d'émission autogène des potentiels positifs, exerce sur la genèse du deuxième  $p'$ , un effet dépressif [allongement de  $\overline{pp'}$  comparé à la période non perturbée (*fig. 2 B*)].

3. L'envahissement du soma par des potentiels post-synaptiques d'excitation inhibe transitoirement la genèse des potentiels positifs (*fig. 3*).

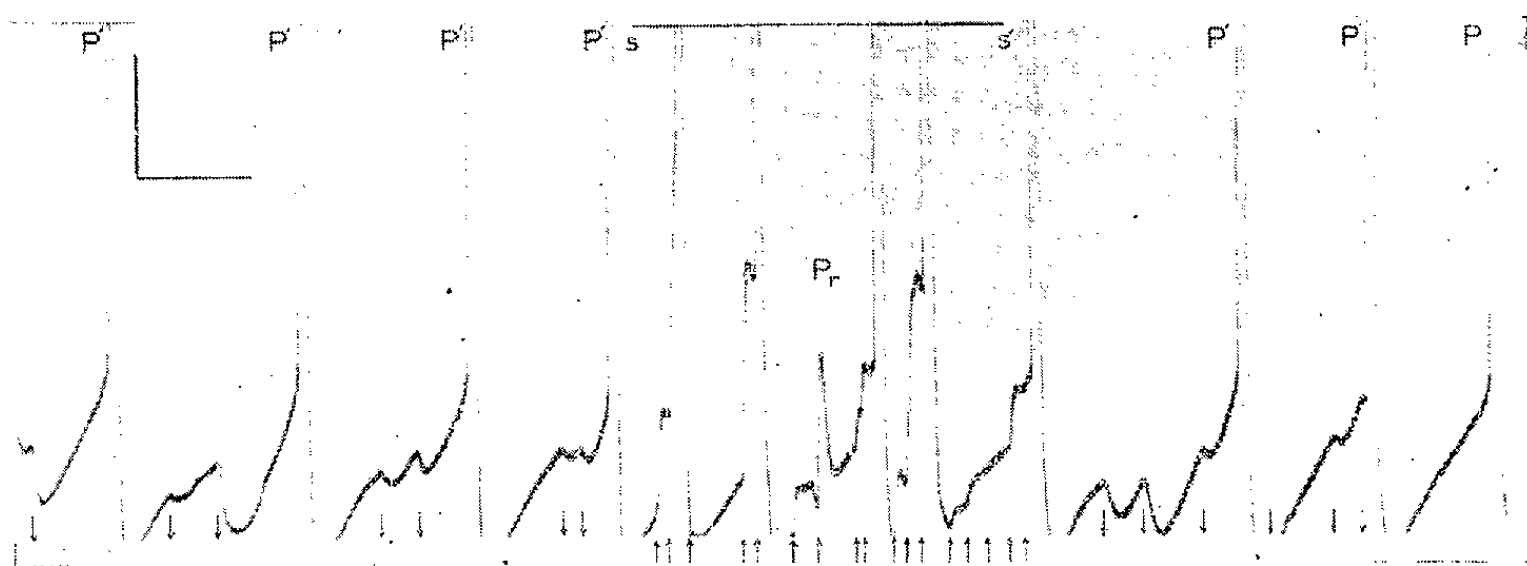


Fig. 3. — Sur un soma préalablement soumis à l'action de vapeurs d'alcool éthylique, une population de potentiels positifs hétérogènes (signalés par  $\downarrow$ ), se réitèrent parmi les pointes (dont l'intervalle d'émission varie avec le nombre et l'amplitude des potentiels positifs intercalaires).

De S à S', une série d'influx afférents (courant constant sur le connectif) détermine une salve de potentiels post-synaptiques d'excitation (\*) (signalés par  $\uparrow$ ) inhibant transitoirement la réitération des potentiels positifs.

Ainsi, à la dépression exercée par l'intrusion d'un potentiel positif, sur l'autogenèse de la pointe (<sup>1</sup>), réplique la dépression que celle-ci exercera réciproquement sur la genèse du potentiel positif qui suit. La compétition est en dernière analyse régie par le rapport des périodes propres des deux activités.

Les effets dépressifs exercés par l'une ne peuvent devenir définitivement éliminatoires pour l'autre que dans les cas où la période propre de la première est inférieure à celle de l'activité adverse.

Si la période propre des deux activités est du même ordre, on assistera à la prédominance transitoire de l'une sur l'autre, alternativement : groupe de potentiels positifs non perturbés et pause de l'émission des pointe (*fig. 2 B*) ou groupe de pointes non perturbées et pause des potentiels positifs (*fig. 2 C*). Les deux alternances seront séparées par des phases de « compromis » (*fig. 2 D, E*) pendant lesquelles, pointe et potentiel positif seront émis régulièrement, une pour un, mais sur une période supérieure à la période propre commune aux deux activités (du fait des effets dépressifs mutuels).

Le potentiel positif se synchronisant à la phase d'hyperpolarisation consécutive à la pointe (*fig. 2 E*), les effets dépressifs mutuels sont minimum.

- (<sup>1</sup>) A. ARVANITAKI-CHALAZONITIS et N. CHALAZONITIS, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 445.
- (<sup>2</sup>) A. ARVANITAKI-CHALAZONITIS et N. CHALAZONITIS, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 462.
- (<sup>3</sup>) A. ARVANITAKI et N. CHALAZONITIS, *Arch. Sc. Physiol.*, 9, 1955, p. 115-144.
- (<sup>4</sup>) A. ARVANITAKI et N. CHALAZONITIS, *Arch. Sc. Physiol.*, 10, 1956, p. 95-128.

GÉNÉTIQUE. — *Effet de la lumière ultraviolette sur la recombinaison génétique entre allèles chez la levure*. Note de MM. **HERSCHEL ROMAN** et **FRANÇOIS JACOB**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

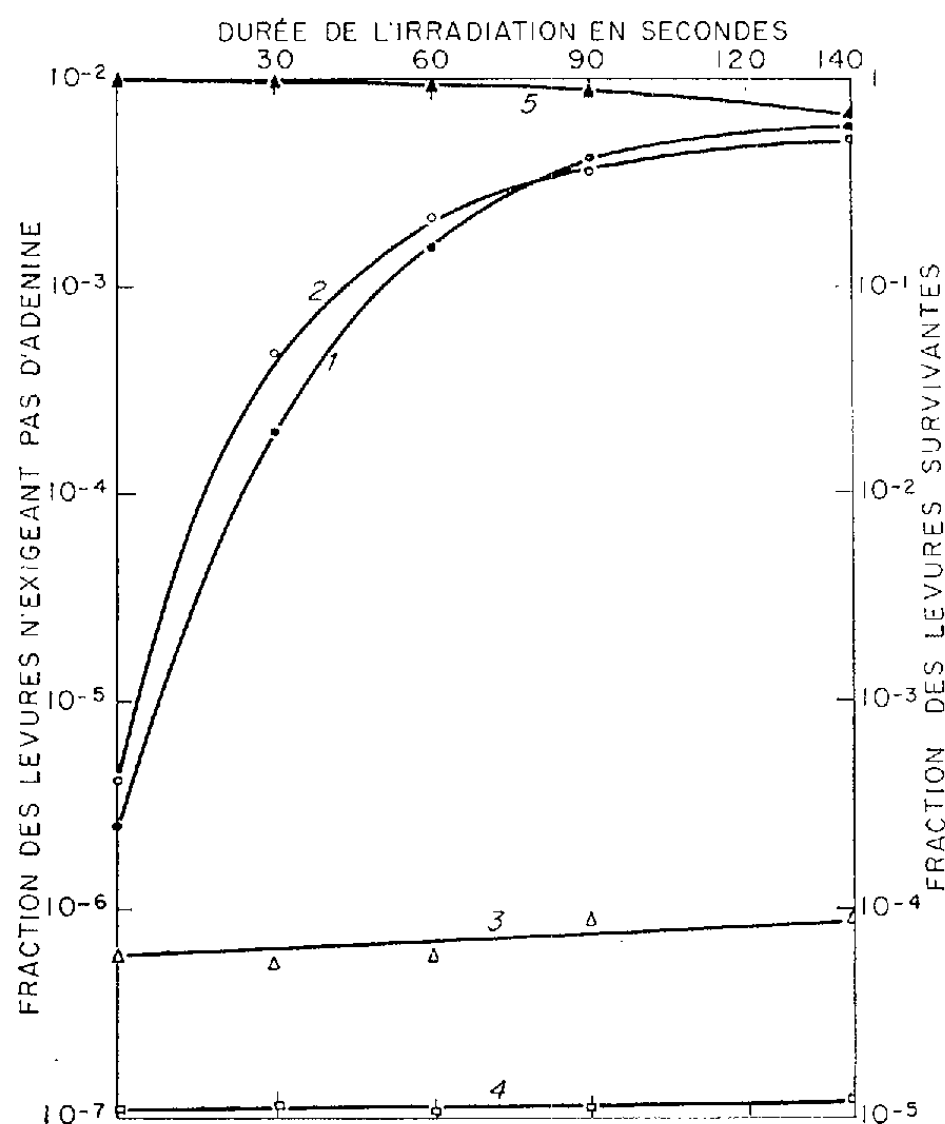
La fréquence de recombinaison mitotique observée chez la levure entre deux mutants d'un même locus est augmentée plus de mille fois par exposition des cellules à de petites doses de lumière ultraviolette. Cet effet rappelle celui observé dans les mêmes conditions sur la recombinaison du bactériophage.

L'étude de la recombinaison entre allèles d'un même locus chez *Neurospora* (<sup>1</sup>) et chez la levure (<sup>2</sup>) a mis en évidence un nouveau mécanisme de recombinaison. Celui-ci se distingue de l'enjambement (*crossing-over*) classique par le fait qu'un seul des deux recombinants complémentaires est généralement formé au cours d'un événement recombinatoire. Cette caractéristique rappelle les observations faites chez le bactériophage, où un seul des deux recombinants complémentaires paraît également être formé à chaque événement recombinatoire (<sup>3</sup>). Il est évidemment tentant de rapprocher ces deux résultats et de rechercher dans quelle mesure un même mécanisme est impliqué dans la recombinaison du phage et dans la recombinaison allélique des autres organismes.

Un moyen de comparer ces deux recombinaisons consiste à étudier l'effet qu'exerce sur elles le rayonnement ultraviolet. On sait, en effet, que, chez le phage, la fréquence de recombinaison entre deux caractères peut être fortement accrue par exposition des particules parentales à de faibles doses de lumière ultraviolette (<sup>4</sup>). Si un même mécanisme de recombinaison existe chez la levure, il doit également être affecté par l'irradiation.

Chez la levure, la recombinaison entre allèles d'un même locus survient, non seulement pendant la méiose, mais aussi pendant la mitose (<sup>5</sup>). Dans ce dernier cas, on peut la déceler en croisant deux souches haploïdes de *Saccharomyces cerevisiæ*, possédant chacune une mutation récessive différente d'un même locus affectant la synthèse de l'adénine (*ad*). Les diploïdes obtenus exigent de l'adénine pour se multiplier. Au cours de la croissance végétative, ils produisent des cellules qui n'en exigent plus. Celles-ci apparaissent en nombre trop élevé pour être la conséquence de mutations réverses. Elles semblent bien être le produit de recombinaisons mitotiques survenues entre les deux allèles mutants *Ab* et *aB*, la formation du type

sauvage *AB* n'étant que rarement accompagnée de celle du recombinant complémentaire *ab* <sup>(2)</sup>. Pour étudier les effets de la lumière ultraviolette sur un tel système on expose les cultures à différentes doses de lumière ultraviolette, puis on mesure la fraction des cellules capables de former une colonie sur milieu sans adénine. Sur la figure sont rapportés les résultats d'une expérience où l'on a comparé l'effet de la lumière ultraviolette



Des cultures de souches diploïdes de levure sont exposées à différentes doses de lumière ultraviolette. Des échantillons sont ensuite dilués et étalés sur gélose complète et sur gélose sans adénine, ce qui permet de dénombrer les cellules survivantes et celles n'exigeant pas d'adénine. En fonction de la dose d'ultraviolet en secondes sont portés, sur une échelle logarithmique, les nombres de colonies sur milieu sans adénine formées par la souche hétéroallélique *ad*<sub>3-2</sub>-*ad*<sub>3-9</sub> (courbe 1), par le mutant « petite » de cette souche (courbe 2), par les souches homoalléliques *ad*<sub>3-2</sub>-*ad*<sub>3-2</sub> (courbe 3) et *ad*<sub>3-9</sub>-*ad*<sub>3-9</sub> (courbe 4). On a porté, en outre, la courbe de survie de la souche hétéroallélique *ad*<sub>3-2</sub>-*ad*<sub>3-9</sub> (courbe 5).

sur la souche *ad*<sub>3-2</sub>-*ad*<sub>3-9</sub> diploïde *hétéroallélique* (possédant deux allèles récessifs différents du même locus *ad*<sub>3</sub>) et sur les souches *ad*<sub>3-2</sub>-*ad*<sub>3-2</sub> et *ad*<sub>3-9</sub>-*ad*<sub>3-9</sub> diploïdes *homoalléliques* (possédant deux fois le même allèle). On voit que l'irradiation augmente fortement le nombre des colonies formées sur milieu sans adénine par la souche hétéroallélique (courbe 1), mais non par les souches homoalléliques (courbes 3 et 4). Des résultats analogues ont été retrouvés avec trois autres combinaisons hétéroalléliques affectant, soit le locus *ad*<sub>3</sub>, soit le locus *ad*<sub>6</sub>. L'hypothèse selon laquelle l'irradiation favoriserait la méiose, qui accroît la fréquence de la recombinaison allélique, peut être exclue grâce à l'emploi d'un mutant « petite » <sup>(6)</sup> déficient en systèmes respiratoires et incapable de sporuler. On voit, en



effet (courbe 2), que l'effet de l'irradiation sur ce mutant est analogue à celui observé avec les autres souches hétéroalléliques.

Il apparaît ainsi clairement que l'irradiation agit sur la recombinaison mitotique entre allèles d'un même locus chez la levure comme sur la recombinaison du phage. *La fréquence de la recombinaison allélique de la levure est augmentée plus de mille fois pour la dose optimale.* Ceci représente un effet minimum, car, d'une part, les populations irradiées étant hétérogènes, il est possible qu'une fraction seulement des cellules réponde à l'irradiation, et d'autre part, la méthode de sélection employée impose une limite supérieure décelable.

L'hypothèse invoquée pour expliquer l'effet de la lumière ultraviolette sur le phage <sup>(1)</sup> admet que : 1° le rayonnement ultraviolet produit des lésions dans l'acide désoxyribonucléique; 2° deux particules en voie de répllication peuvent s'apparier; 3° une réplique commencée au long d'une particule parentale peut être déviée et s'achever sur l'autre; 4° les lésions provoquées par la lumière ultraviolette accroissent la probabilité, pour une réplique en cours, d'être déviée d'une particule parentale sur l'autre. Selon ce schéma, la lumière ultraviolette affecterait un seul des deux paramètres jouant dans la recombinaison du phage : elle augmenterait, non la fréquence des appariements, mais la probabilité de recombinaison entre deux caractères donnés lors d'un appariement.

Si l'on adopte le même schéma pour la levure, il faut admettre que les loci homologues peuvent, au cours de la mitose, s'apparier avec une fréquence supérieure à la plus haute fréquence de recombinaison observée ( $5 \cdot 10^{-3}$ ). En effet, seule une petite fraction des appariements peut produire un recombinant entre marqueurs aussi rapprochés. Inversement, il se pourrait que l'irradiation agisse en augmentant l'efficacité d'appariement au cours de la mitose. Différents autres modèles peuvent encore rendre compte de l'effet observé. Quoiqu'il en soit, les mêmes doses de lumière ultraviolette semblent produire des effets analogues sur un locus de la levure et sur le matériel génétique du phage. Ceci suggère que dans les deux cas un même matériel utilise un même mécanisme pour assurer la recombinaison génétique.

(1) M. B. MITCHEL, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 41, 1955, p. 215.

(2) H. ROMAN, *Cold Spr. Harb. Symp. Quant. Biol.*, 21, 1956, p. 175.

(3) K. BRESCH, *Z. Naturforschung*, 10, 1955, p. 545.

(4) F. JACOB et E. WOLLMAN, *Ann. Inst. Pasteur*, 88, 1955, p. 724.

(5) H. ROMAN, *Annales de Génétique*, 1957 (sous presse).

(6) B. EPHRUSSI, H. HOTTINGUER et A. M. CHIMÈNES, *Ann. Inst. Pasteur*, 76, 1949, p. 351.

La séance est levée à 15 h 45 m.

R. C.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AÔÛT 1957.

*Une question de terminologie : comment traduire « stress »*, par EDMOND SERGENT, Alger, Tipo-Litho et Jules Carbonel, 1957; 1 fasc. 24,5 cm.

*Encyclopédie mycologique. XXX. Le dépérissement des œillets*, par MIREILLE MOREAU. Préface de ROGER HEIM. Paris, Paul Lechevalier, 1957; 1 vol. 25 cm (présenté par M. R. HEIM).

*Les molécules dans les astres*. Communications présentées au septième Colloque international d'astrophysique tenu à Liège les 12, 13 et 14 juillet 1956. Extrait des *Mémoires in-8° de la Société royale des sciences de Liège*, IV<sup>e</sup> série, tome XVIII, fasc. unique. Cointe Sclessin, Institut d'astrophysique, 1957; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. POL SWINGS).

Haut-Commissariat de Madagascar et Dépendances. *La géologie de Madagascar en 1957*, par HENRI BESAIRIE. Tananarive, Service géologique, 1957; 1 fasc. multi-copié 26 cm.

Organisation européenne pour la recherche nucléaire. *Deuxième rapport annuel*. Paris, C. E. R. N., 1956; 1 fasc. 29,5 cm.

*Archives des Sciences*. Vol. 10, fasc. spécial. 6<sup>e</sup> Colloque Ampère, Rennes-Saint-Malo, 24-26 avril 1957. Genève, Librairie de l'Université, 1957; 1 fasc. 23 cm.

*Éphémérides nautiques pour l'an 1958*. Ouvrage publié par le BUREAU DES LONGITUDES spécialement à l'usage des Marins. Paris, Gauthier-Villars, 1957; 1 vol. 27 cm.

Institut des Parcs nationaux du Congo belge. Exploration du Parc National de l'Upemba. Mission G. F. De Witte. Fasc. 42. *Genres afrixalus et Hyperolius* (Amphibia Salientia) par RAYMOND F. LAURENT. Fasc. 46. 1. *Coccinellidæ*, von LEOPOLD MADER. 2. *Lucanidæ*. 3. *Hybosorinæ*. 4. *Dynastinæ*, von SEBÖ ENDRÖDÉ. 5. *Gasteruptionidæ*, par JEAN J. PASTEELS. Fasc. 47. *Meloidæ* (Coleoptera-Heteromera), von ZOLTAN KASZAB. Bruxelles, 1957; 3 fasc. 28 cm.

Id. Exploration du Parc national Albert. Deuxième série. Fasc. 2, 1956. *Pselaphidæ*, par RENÉ JEANNEL. Fasc. 3, 1956. *Biotopes de haute altitude Rusvenzori I*, par JEAN DE HEINZELIN DE BRAUCOURT et HENRI MOLLARET. Fasc. 5, 1957. 1. *Eccrinida d'un Gargilius* sp. par JEHANNE-FRANÇOISE MANIER et JEAN THÉODORIDÈS. 2. *Nyctotherus* (parasite de *Myriapodes*). 3. *Trichomycètes monoaxes et rameux*. 4. *Gregarines*, par ODETTE TUZET, JEHANNE-FRANÇOISE MANIER et PIERRE JOLIVET. 5. *Nictotherus* (parasite de *Ténébrionides*), par ODETTE TUZET et JEAN THÉODORIDÈS. 6. *Coccinellidæ*, von LEOPOLD MADER. 7. *Juvénile de Gordiorhynchus* chez un *Acridien*, par

YVES J. GOLVAN et RENÉ ORMIÈRES. Fasc. 88, 1957. *Hymenoptera-Bethylidæ*, par  
PIERRE L.-G. BENOIT. Fasc. 89, 1957. *Pompilidæ* (Hymenoptera Sphecoidea).  
II Teil, von HERMANN HAUPT. Bruxelles; 5 fasc. 28 cm.

*Theoretical nuclear physics*, by JOHN M. BLATT and VICTOR F. WEISSKOPF. New  
York, John Wiley and Sons; London, Chapman and Hall Ltd, 1952; 1 vol. 23,5 cm.

Extraits de *Zeitschrift für Physik*. Band 65, Heft 1-2; 1930. *Ueber die natürliche  
Linienbreite in der Strahlung des harmonischen Oszillators*, von VICTOR WEISSKOPF  
und E. WIGNER. Bd. 77, p. 398, 1932 : *Zur Theorie der Kopplungsbreite*, von VICTOR  
WEISSKOPF. Bd 89, Heft 1-2, 1934 : *Ueber die Selbstenergie des Elektrons*, von VICTOR  
WEISSKOPF. Bd 90, p. 817, 1934 : *Berichtigung zu der Arbeit : über die Selbstenergie des  
Elektrons*, von VICTOR WEISSKOPF. Bd 93, Heft 9-10, 1935. *Ueber die Polarisation  
der Elektronen bei der Streuung an Kristallen*, von VICTOR WEISSKOPF. Bd 133,  
Seite 276, 1952 : *Nuclear Structure and nuclear Forces*, by VICTOR WEISSKOPF.  
6 fasc. 23 cm.

*Om det tomme Rums elektromagnetiske Egens-Kaber og Elektronteoriens nyeste  
Udvikling*, von VICTOR WEISSKOPF. Helsinki, 1956; 1 feuillet 23 cm.

*Deviations from the Maxwell Equations resulting from the Theory of the Positron*,  
by VICTOR WEISSKOPF, in *Nature*, Vol. 137, p. 659, 1936; 1 feuille 21,5 cm.

(à suivre)



# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 SEPTEMBRE 1957.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **PAUL MONTEL** signale à l'Académie la présence de MM. **MIRON NICOLESCO**, Membre titulaire, et **NICOLAS THEODORESCO**, Membre correspondant à l'Académie Roumaine. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Observation d'une asymétrie dans la distribution angulaire de la désintégration  $\pi \rightarrow \mu$ .* Note (\*) de MM. **HORIA HULUBEI**, **JOSEF AUSLÄNDER**, **ELENA BALEA**, **ERWIN FRIEDLÄNDER**, **SERBAN TITEICA** et **TIBERIU VISKY**.

Un paquet d'émulsions nucléaires sensibles aux particules relativistes (NIKFI type R, 400  $\mu$  d'épaisseur, surface totale 2 700 cm<sup>2</sup>), exposé au faisceau de mésons  $\pi^+$  du synchrocyclotron de 6 m de l'Institut Unifié de Recherches nucléaires, Doubna, a été exploré à l'Institut de Physique atomique de Bucarest en vue d'une étude de la non-conservation de parité. Les résultats concernant la désintégration  $\mu \rightarrow e$ , objet initial de nos recherches, seront publiés dans une autre Note, car ils soulèvent des discussions sur les perturbations introduites par la présence d'un champ magnétique parasite d'environ 10 Oe.

La Note de MM. F. Bruin et N. Bruin (1) a suggéré la possibilité d'une anisotropie des mésons  $\mu$  par rapport à la direction de mouvement du  $\pi$  générateur. Les résultats mentionnés — comme nous le montrerons ci-dessous — ne peuvent pas, il nous semble, être considérés comme concluants du point de vue statistique. Nous avons donc retenu de notre matériel les résultats sur la désintégration  $\pi \rightarrow \mu$ , résultats que nous présentons aujourd'hui.

Les données dont nous disposons, pour le moment, nous permettent une classification des désintégrations  $\pi \rightarrow \mu$  au repos, en deux groupes, caractérisés l'un par un cosinus négatif et l'autre par un cosinus positif de l'angle projeté,

formé par la direction d'émission du méson  $\mu$  et la direction de mouvement du méson  $\pi$  en fin de parcours. Notons par  $N^-$  et  $N^+$  le nombre d'événements appartenant à ces deux groupes, et définissons un coefficient d'asymétrie :

$$(1) \quad b \equiv \frac{N^+ - N^-}{N^+ + N^-},$$

dont la déviation standard est donnée par

$$(2) \quad \sigma_b = \frac{4\sqrt{N^+N^-}}{(N^+ + N^-)^{\frac{3}{2}}}.$$

Les désintégrations  $\pi - \mu - e$  étaient pratiquement les seuls événements présents dans nos émulsions; nous considérons donc comme négligeables les erreurs systématiques introduites par une éventuelle préférence des observateurs. L'absence d'une telle préférence semble être confirmée par l'opération suivante : nous avons compté le nombre de mésons  $\mu$  qui sortent de l'émulsion, et nous avons trouvé que 1311 terminent leurs parcours dans le verre et 1347 dans l'air.

Les résultats concernant  $N^+$  et  $N^-$  sont groupés dans le tableau qui montre clairement une asymétrie favorisant l'émission « arrière », pour chaque groupe d'observations à part.

*Nombre total d'événements : 3 595.*

(Les groupes individuels dans lesquels l'effet ( $b$ ) dépasse le triple de la déviation standard ont été marqués par un astérisque.)

Groupe.	$N^+$ .	$N^-$ .	Le coefficient d'asymétrie $b$ .
1.....	95	213	$-(0,766 \pm 0,105) (*)$
2.....	148	205	$-(0,323 \pm 0,105) (*)$
3.....	120	143	$-(0,175 \pm 0,123)$
4.....	123	141	$-(0,136 \pm 0,123)$
5.....	65	116	$-(0,564 \pm 0,143) (*)$
6.....	17	33	$-(0,640 \pm 0,268)$
7.....	46	105	$-(0,782 \pm 0,152) (*)$
8.....	105	187	$-(0,562 \pm 0,112) (*)$
9.....	241	810	$-(0,250 \pm 0,085)$
10.....	178	295	$-(0,495 \pm 0,089) (*)$
11.....	258	451	$-(0,545 \pm 0,072) (*)$
TOTAL...	1396	2199	

De ces données on déduit

$$(3) \quad b = -(0,447 \pm 0,032) \quad (2).$$

On voit donc que l'effet d'asymétrie qui résulte de nos observations dépasse 14 déviations standard et peut donc être ainsi considéré comme très significatif.

Pourvu que nos résultats ne soient pas déformés par un effet parasite

caché, l'asymétrie observée implique avec nécessité une anisotropie de la désintégration  $\pi - \mu$ .

Remarquons que cette conclusion n'est pas affectée par le fait que nos mesures ont trait à l'angle projeté et non à l'angle spatial. En effet on peut montrer que dans le cas d'une distribution des angles spatiaux en  $(1 + a \cos \varphi)$ , le coefficient  $b$ , défini plus haut pour les angles projetés, est égal au coefficient  $a$ . Pour le cas d'isotropie,  $a = 0$ , ce qui impliquerait  $b = 0$ , résultat contraire aux données de nos expériences. De même le fait que nous avons utilisé un procédé différent de celui adopté par Bruin et Bruin <sup>(1)</sup>, c'est-à-dire que nos mesures se rapportent à la direction du  $\pi$  en fin de parcours et non à la direction de la portion rapide de sa trace, ne pourrait avoir aucune influence, en cas d'isotropie.

On peut donc affirmer que, tout au moins pour notre ensemble de  $\sim 3600$  désintégrations  $\pi - \mu$ , la distribution angulaire n'est pas isotropique.

M. M. A. A. Sidorov et N. P. Bogatchev de l'Institut Unifié ont exposé et développé avec soin les émulsions. A l'exploration des plaques ont pris part : MM. C. Beşliu et M. Oncesco de l'Université de Bucarest, M. D. Angheliesco et M<sup>lles</sup> S. Loga, A. Moscovici et A. Vogel de l'Institut Polytechnique de Bucarest. Nos aides de laboratoire, M<sup>lles</sup> V. Dumitresco, A. Serban et E. Uroşeviteano de l'Institut de Physique atomique ont également participé à ces travaux.

(\*) Séance du 5 août 1957.

(<sup>1</sup>) *Physica*, 23, 1957, p. 551.

(<sup>2</sup>) Des données de Bruin et Bruin (<sup>1</sup>) on déduit aisément la valeur  $b = -(0,1 \pm 0,1)$ ; l'effet, on le voit, ne dépasse pas même une déviation standard.

(*Institut de Physique atomique; Magurele, Bucarest, Roumanie.*)

## LECTURES.

M. P.-P. GRASSÉ s'excuse de ce qu'il sera empêché de prendre la parole au nom de l'Académie au cours de la séance anniversaire de l'Institut le 25 octobre. M. JEAN PIVETEAU est désigné pour le remplacer.

## DÉSIGNATIONS.

MM. LOUIS DE BROGLIE, ALBERT CAQUOT, PAUL LEBEAU et FRÉDÉRIC JOLIOT, sont désignés pour représenter l'Académie aux cérémonies qui auront lieu du 5 au 7 octobre 1957 pour commémorer le 75<sup>e</sup> ANNIVERSAIRE DE LA FONDATION DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES DE LA VILLE DE PARIS.

M. **HENRI GAUSSEN**, Correspondant de l'Académie des sciences et MM. **FRANCIS BUGNICOURT**, **GEORGES CONDOMINAS**, **L.-CH. DAMAIS**, **BERNARD-PHILIPPE GROSlier**, **PIERRE-BERNARD LAFONT** et **BUI QUAN TUNG**, sont adjoints à MM. **ROGER HEIM** et **P.-P. GRASSÉ**, précédemment désignés, pour former la délégation française au **9<sup>e</sup> CONGRÈS SCIENTIFIQUE DU PACIFIQUE**, qui se tiendra à Bangkok du 18 novembre au 9 décembre 1957.

### CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la réunion à Lisbonne, du 5 au 13 septembre 1958, des **VI<sup>es</sup> CONGRÈS INTERNATIONAUX DE MÉDECINE TROPICALE ET DU PALUDISME**.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

- 1° La théorie harmonique. Tome III, *Psychologie*, par **ANDRÉ LAMOUCHE**.
- 2° Ministère de la France d'Outre-Mer. Inspection générale des Mines et de la Géologie. N° 1, *Centre géologique. Notes et travaux*.
- 3° Reports of the Swedish deep-sea expedition 1947-1948; Vol. I, *The ship, its equipment, and the voyage*; Vol. II, fasc. 3, *Zoology*; Vol. VI, *Sediment Cores from the West Pacific*; Vol. IX, fasc. 1, *Sediment Cores from the Indian Ocean*.

**THÉORIE DES FONCTIONS.** — *Les ensembles récursivement ouverts ou fermés, et leurs applications à l'analyse récursive.* Note de M. **DANIEL LACOMBE**, présentée par M. René Garnier.

Définition des ensembles récursivement ouverts et des ensembles récursivement fermés. Propriétés de ces ensembles. Équivalence entre la notion d'ensemble récursivement fermé (non vide) et la notion d'« ensemble des abscisses où une fonction réelle récursive prend sa valeur maximum ». Démonstration de deux résultats (l'un dû à Grzegorzcyk, l'autre énoncé dans une Note précédente) relatifs à cette dernière notion.

1. *Notations.* — Nous désignerons par **Q** l'ensemble des nombres rationnels, par **R** l'ensemble des nombres réels, par **S** le segment réel  $[0,1]$ , et par **Ω** l'ensemble des intervalles ouverts de **S** à extrémités rationnelles (<sup>1</sup>). **Q** et **Ω** sont supposés munis chacun d'une numérotation biunivoque et récursive.

Soit *E* un sous-ensemble quelconque de **S**. Nous désignerons par **Int**(*E*) le sous-ensemble de **Ω** ainsi défini :  $\omega \in \text{Int}(E) \Leftrightarrow \overline{\omega} \subset E$  ( $\overline{\omega}$  étant l'adhérence de  $\omega$ ).

Soit  $f$  une application continue de  $\mathbf{S}$  dans  $\mathbf{R}$ . Nous désignerons par  $\mathbf{Max}(f)$  l'ensemble constitué par les abscisses des maximums absolus de  $f$ :

$$x \in \mathbf{Max}(f) \Leftrightarrow (t) \{ t \in \mathbf{S} \rightarrow [f(t) \leq f(x)] \}.$$

2. *Définitions.* — Soit  $E$  un sous-ensemble de  $\mathbf{S}$ . Nous dirons que  $E$  est *récur-sivement ouvert* s'il existe un sous-ensemble récursivement énumérable  $\Phi$  de  $\Omega$  (les éléments de  $\Phi$  pouvant éventuellement empiéter) tel qu'on ait  $E = \bigcup_{\omega \in \Phi} \omega$ .

Un sous-ensemble de  $\mathbf{S}$  sera dit *récursivement fermé* si son complémentaire par rapport à  $\mathbf{S}$  est récursivement ouvert.

3. On démontre sans peine les trois théorèmes suivants :

THÉORÈME I. — Si  $E$  est récursivement ouvert, il existe un sous-ensemble *récur-sif* (et non pas seulement récursivement énumérable)  $\Psi$  de  $\Omega$  tel qu'on ait  $E = \bigcup_{\omega \in \Psi} \omega$ .

THÉORÈME II. — L'intersection de deux ensembles récursivement ouverts est un ensemble récursivement ouvert.

THÉORÈME III. — La réunion d'une suite récursive d'ensembles récursivement ouverts est un ensemble récursivement ouvert.

4. THÉORÈME IV. — Soit  $E$  un sous-ensemble ouvert de  $\mathbf{S}$ . Pour que  $E$  soit *récur-sivement ouvert*, il faut et il suffit que  $\mathbf{Int}(E)$  soit récursivement énumérable.

*Démonstration.* — La condition est suffisante, car on a  $E = \bigcup_{\omega \in \mathbf{Int}(E)} \omega$ . La con-dition est nécessaire; en effet, soit  $\Phi$  le sous-ensemble récursivement énumérable de  $\Omega$  qui définit  $E$ ; d'après le théorème de Borel-Lebesgue, si  $\bar{x} \subset E$  il existe un sous-ensemble fini  $\Psi$  de  $\Phi$  tel qu'on ait  $\bar{x} \subset \bigcup_{\omega \in \Psi} \omega$ .

5. THÉORÈME V. — Tout point isolé d'un ensemble récursivement fermé est *récur-sif* <sup>(2)</sup>.

*Démonstration.* — Soit  $F$  un sous-ensemble récursivement fermé de  $\mathbf{S}$ , et soit  $E$  son complémentaire. Soit  $x$  un nombre réel, et soient  $a, b$ , deux nombres rationnels, tels qu'on ait :  $x \in F$ ;  $[a, x[ \subset E$ ;  $]x, b] \subset E$ .

Pour un élément  $q$  quelconque de  $\mathbf{Q}$ , on a alors :

$$\begin{aligned} q < x &\Leftrightarrow [q \leq a \text{ ou } ]a, q[ \in \mathbf{Int}(E)]; \\ q > x &\Leftrightarrow [q \geq b \text{ ou } ]q, b[ \in \mathbf{Int}(E)]. \end{aligned}$$

Les ensembles  $\mathbf{Q} \cap ]-\infty, x[$  et  $\mathbf{Q} \cap ]x, +\infty[$  sont donc récursivement énumérables. Et par conséquent  $x$  est *récur-sif*.

6. LEMME. — Soit  $f$  une fonction réelle récursive de  $p$  variables. Soit  $M$  le sous-ensemble de  $\mathbf{Q}^p$  (ou de  $\mathbf{Q}^p \cap \mathbf{S}^p$  si  $f$  n'est définie que sur  $\mathbf{S}^p$ ) ainsi défini :  $(q_1, \dots, q_p) \in M \Leftrightarrow f(q_1, \dots, q_p) < 0$ . Alors  $M$  est récursivement énumérable.



La démonstration est immédiate à partir de la définition des nombres réels récurrents et des fonctions réelles récurrentes.

**THÉORÈME VI.** — Si  $f$  est une fonction réelle récurrente définie sur  $\mathbf{S}$ , l'ensemble  $\mathbf{Max}(f)$  est récurrentement fermé.

*Démonstration.* — Posons  $g(x, y) = \max\{f(t)\}_{x \leq t \leq y} - \max\{f(t)\}_{t \in \mathbf{S}}$ . On sait que cette fonction  $g$  est récurrente <sup>(3)</sup>.

Soit  $E$  le complémentaire de  $\mathbf{Max}(f)$ . On a :  $]q, q' [ \in \text{Int}(E) \Rightarrow g(q, q') < 0$ .

Il ne reste plus qu'à appliquer le lemme et le théorème IV.

**7. THÉORÈME VII.** — Soit  $F$  un sous-ensemble récurrentement fermé non vide de  $\mathbf{S}$ . Il existe une fonction réelle récurrente  $f$  définie sur  $\mathbf{S}$  telle qu'on ait  $F = \mathbf{Max}(f)$ .

*Démonstration.* — Soit  $E$  le complémentaire de  $F$ . Par hypothèse, il existe une suite récurrente  $(\omega_n)$  d'éléments de  $\Omega$  telle qu'on ait  $E = \bigcup_{0 \leq n < \infty} \omega_n$ . Soit  $\omega_n = ]a_n, b_n [$ .

Considérons la fonction réelle  $f_n$  définie sur  $\mathbf{S}$  de la manière suivante : pour  $x \notin ]a_n, b_n [$ ,  $f_n(x) = 2^{-n}$  ; pour  $x = (a_n + b_n)/2$ ,  $f_n(x) = 0$  ;  $f_n$  est linéaire sur  $[a_n, (a_n + b_n)/2]$  et sur  $[(a_n + b_n)/2, b_n]$ .

Posons  $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n(x)$ . La série  $(f_n)$  étant récurrente et récurrentement convergente, la fonction  $f_n$  est récurrente <sup>(4)</sup>. Or on a :

$$x \in F \Rightarrow f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} 2^{-n} = 2; \quad x \in E \Rightarrow f(x) < 2.$$

Comme  $F \neq \emptyset$  par hypothèse, on a bien  $F = \mathbf{Max}(f)$ .

**8. S. C. Kleene** a démontré le théorème suivant <sup>(5)</sup> :

**THÉORÈME VIII.** — Il existe un sous-ensemble récurrentement ouvert de  $\mathbf{S}$  qui contient tous les nombres réels récurrents de  $\mathbf{S}$  mais qui n'est pas identique à  $\mathbf{S}$ .

**9.** Des théorèmes V et VI, on déduit un résultat classique sur les maximums isolés d'une fonction réelle récurrente <sup>(6)</sup>.

Des théorèmes VII et VIII, on déduit l'existence d'une fonction réelle récurrente (définie sur  $\mathbf{S}$ ) dont le maximum n'est atteint pour aucune abscisse récurrente [résultat annoncé dans une Note précédente <sup>(7)</sup>].

<sup>(1)</sup> Il s'agit d'intervalles ouverts sur  $\mathbf{S}$ . Nous conviendrons donc que, pour  $q \in \mathbf{Q} \cap \mathbf{S}$ , on a  $[0, q[ \in \Omega$  et  $]q, 1[ \in \Omega$ .

<sup>(2)</sup> Ce résultat est manifestement lié à la compacité locale de  $\mathbf{S}$ . Un exemple contraire est fourni par l'espace  $\mathbf{C}$  des fonctions continues définies sur  $\mathbf{S}$  et à valeurs dans  $\mathbf{R}$  (avec la topologie de la convergence uniforme).  $\mathbf{C}$  étant muni d'une base d'ouverts canonique et canoniquement numérotée, on peut en effet définir un sous-ensemble récurrentement fermé de  $\mathbf{C}$  réduit à un seul élément, cet élément n'étant pas récurrent. Des exemples contraires analogues ont été construits sur l'espace  $\mathbf{N}^{\mathbf{N}}$  par Addison, Grzegorzczuk, Kreisel, Kuznetsov, Myhill.

(<sup>3</sup>) A. GRZEGORCZYK, *Fund Math.*, 42, n° 1, 1955, p. 168-202; D. LACOMBE, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 151, § 25, th. IX.

(<sup>4</sup>) Cf. D. LACOMBE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 838, § 4, th. II.

(<sup>5</sup>) S. C. KLEENE, *Proc. Int. Congress of Math.*, 1, 1950, p. 679. Le théorème VIII est une conséquence immédiate de la dernière partie de cet article.

(<sup>6</sup>) GRZEGORCZYK, *loc. cit.*, p. 196, th. 4.

(<sup>7</sup>) D. LACOMBE, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1250, § 9.

(Institut H. Poincaré, 11, rue P.-Curie, Paris, 5<sup>e</sup>.)

THERMOÉLASTICITÉ. — *Sur l'application d'une méthode de transposition globale à l'étude des vibrations thermoélastiques des structures.* Note de M. ROBERT MAZET, présentée par M. Maurice Roy.

Soit une structure élastique dont un certain nombre de points A sont encastrés dans un bâti fixe, les autres ne pouvant participer qu'à de petites déformations au cours desquelles ils se déplacent dans une même direction  $\Delta$ . Les points A sont maintenus à la température constante  $\Theta_a^*$ , tandis que d'autres points B (constituant le « revêtement extérieur ») sont assujettis à la condition  $Q_B = \mathcal{F}(\Theta_B)$ ,  $\Theta_B$  étant la température et  $Q_B$  le flux unitaire de chaleur apporté de l'extérieur par convection (le reste de la structure est supposé thermiquement isolé). La structure peut être en outre soumise aux points B à des charges constantes parallèles à  $\Delta$ .

On se propose d'étudier ses vibrations libres autour de son état d'équilibre. Toute viscosité interne est négligée.

La méthode consiste à étendre la validité de relations écrites dans un cas particulier en symboles matriciels indépendants de la forme de la structure choisie. Ici, le problème est simplement posé pour une barre droite encastrée en A, libre en B, ne pouvant se déformer que suivant son axe. Si l'on néglige tout effet de couplage thermique (barre de conductivité infinie), il est bien connu que l'on peut définir la solution de ce problème comme limite d'une suite d'approximations dites des « masses concentrées ». L'étude de la barre envisagée comme un système thermo-mécanique peut se conduire de la même façon en associant au paramètre  $X_i$ , abscisse de chaque masse concentrée  $M_i$ , un nouveau paramètre  $\Theta_i$  mesurant sa température absolue.

Si l'on désigne par  $x_i$ ,  $\theta_i$  les variations des variables  $X_i$ ,  $\Theta_i$  autour de leurs valeurs d'équilibre  $X_i^*$ ,  $\Theta_i^*$  (le dernier indice  $n$  correspondant au point B), les équations de la vibration libre s'écrivent, en notation matricielle,

$$(1) \quad \begin{cases} \mathbf{M}x'' + \mathbf{K}x + \boldsymbol{\xi}\theta = 0, \\ -\boldsymbol{\Theta}^*\boldsymbol{\xi}x' + \mathbf{c}\theta' + \boldsymbol{\delta}\theta = 0, \end{cases}$$

avec

$$\begin{aligned}
\mathbf{M} &= \begin{bmatrix} \mathbf{M}_1 & 0 & \dots \\ 0 & \mathbf{M}_2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}, & \mathbf{K} &= \begin{bmatrix} \mathbf{K}_{01} + \mathbf{K}_{12} & -\mathbf{K}_{12} & \dots \\ -\mathbf{K}_{12} & \mathbf{K}_{12} + \mathbf{K}_{23} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}, \\
\boldsymbol{\xi} &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(\xi_{12} - \xi_{01}) & \frac{1}{2}\xi_{12} & \dots \\ -\frac{1}{2}\xi_{12} & \frac{1}{2}(\xi_{23} - \xi_{12}) & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}, & \boldsymbol{\Theta}^* &= \begin{bmatrix} \Theta_1^* & 0 & \dots \\ 0 & \Theta_2^* & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}, \\
\mathbf{c} &= \begin{bmatrix} c_1 & 0 & \dots \\ 0 & c_2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}, & \boldsymbol{\delta} &= \begin{bmatrix} \delta_{01} + \delta_{12} & -\delta_{12} & \dots \\ -\delta_{12} & \delta_{11} + \delta_{23} & \dots \\ \dots & \dots & \delta_{n-1,n} + h \end{bmatrix}.
\end{aligned}$$

[Le tronçon  $(i-1, i)$  a pour longueur naturelle  $l_{i-1,i}$ , pour raideur  $\mathbf{K}_{i-1,i}$ , pour conductivité  $\delta_{i-1,i}$ , toutes trois fonctions supposées de  $\Theta_{i-1,i} = 1/2(\Theta_{i-1} + \Theta_i)$ ;  $\xi_{i-1,i} = [\partial(\mathbf{K}_{i-1,i} l_{i-1,i}) / \partial \Theta_{i-1,i}] - (\partial \mathbf{K}_{i-1,i} / \partial \Theta_{i-1,i})(X_i - X_{i-1})$ ; la masse  $\mathbf{M}_i$  a pour chaleur spécifique à volume constant  $c_i(\Theta_i)$ ;  $h = -(\partial Q_B / \partial \Theta_B) > 0$ ; les valeurs de tous les coefficients sont celles de l'état d'équilibre  $X_i^*, \Theta_i^*$ .]

Parmi les matrices figurant dans (1), les unes  $\mathbf{M}, \boldsymbol{\Theta}^*, \mathbf{c}$  sont diagonales et leurs éléments définis pour chaque masse partielle; les autres  $\mathbf{K}, \boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\delta}$  sont pleines, mais leurs éléments peuvent se déduire de *coefficients d'influence généralisés* représentant les valeurs  $x, 0$  d'équilibre sous des charges unitaires et des flux de chaleur unitaires appliqués isolément aux points de concentration.

Désignons par  $\alpha$  une matrice telle que  $\bar{\alpha} \mathbf{M} \alpha = \mu$  et  $\bar{\alpha} [\mathbf{K} + \boldsymbol{\xi}(\boldsymbol{\Theta}^*/\mathbf{c})\bar{\boldsymbol{\xi}}] \alpha = \gamma$  soient simultanément diagonales ( $\alpha$  définit les *formes propres de vibration à fréquence non nulle* dans l'hypothèse  $\boldsymbol{\delta} = 0$  où aucune transmission thermique ne se produit). Si l'on effectue le changement de variables

$$x = r, \quad \theta = \frac{\boldsymbol{\Theta}^*}{\mathbf{c}} \boldsymbol{\xi}(r + s),$$

le système (1) devient

$$(2) \quad \begin{cases} \mu r'' + \gamma r + \mathbf{d}s = 0, \\ \mathbf{d}(r + s) + \mathbf{e}s' = 0, \end{cases}$$

avec

$$\mathbf{d} = \bar{\alpha} \boldsymbol{\xi} \frac{\boldsymbol{\Theta}^*}{\mathbf{c}} \bar{\boldsymbol{\xi}} \alpha, \quad \mathbf{e} = \bar{\alpha} \boldsymbol{\xi} \boldsymbol{\delta}^{-1} \boldsymbol{\Theta}^* \bar{\boldsymbol{\xi}} \alpha.$$

Dans le système (2), tous les symboles ont une signification indépendante du stade de l'approximation et de la forme de la structure considérée. La validité de ce système s'étend donc à une structure élastique quelconque dès que l'on attribue aux éléments des matrices les valeurs relatives au nouveau cas, les unes calculées aux points de concentration, les autres déduites des coefficients d'influence généralisés dont il est question plus haut ou d'essais de vibration.

On voit immédiatement sur (2) qu'il existe un potentiel thermoélastique  $V$  et une fonction de dissipation  $D$  :

$$V = \frac{1}{2} (r, s) \begin{bmatrix} \gamma & \mathbf{d} \\ \mathbf{d} & \mathbf{d} \end{bmatrix} (r, s), \quad D = \frac{1}{2} \bar{s}' \mathbf{e} s'.$$

Ce résultat généralise une proposition établie en 1955 par M. A. Biot pour le cas particulier où l'état d'équilibre est isotherme ( $\Theta_E = \Theta_0^*$ )<sup>(1)</sup>.

On voit d'autre part que, dans le système de variables  $(r, s)$ , l'effet thermoélastique, représenté par  $\mathbf{d}$ , agit de deux façons : *a.* en augmentant les raideurs apparentes du système vibrant classique ( $\bar{\alpha} \mathbf{K} \alpha$  remplacé par  $\gamma$ ); *b.* en couplant ce système à un système auxiliaire du premier ordre par un couplage du type « élastique ». L'effet global de *résistance à la transmission thermique* (conduction et convection), représenté par  $\mathbf{e}$ , applique au système auxiliaire un amortissement d'autant plus brutal que les coefficients de conduction  $\delta_{ij}$  et de convection  $h$  sont moins élevés. Le système, généralement dissipatif, devient conservatif dans les deux cas extrêmes :  $\mathbf{e} = 0$  (système classique),  $\mathbf{e} = \infty$  (système adiabatique)<sup>(2)</sup>.

(1) M. A. BIOT, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1464 et *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 244.

(2) Cf. Y. ROCARD, *Dynamique générale des vibrations*, Paris, 1943, p. 34 et C. ZENER, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, Chicago, 1948.

#### MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Remarques sur les lois du fluage.*

Note (\*) de M. CHARLES CRUSSARD, présentée par M. Pierre Chevenard.

Au début d'un essai de fluage sous charge constante, après un allongement instantané, on observe d'abord un fluage dit « primaire », où la vitesse va en décroissant. C'est ce stade du fluage que nous allons étudier du point de vue expérimental et théorique.

Divers auteurs ont établi expérimentalement que le fluage primaire suit une loi parabolique reliant l'allongement  $\varepsilon$  au temps  $t$  :

$$(1) \quad \varepsilon = \varepsilon_0 + at^m \quad (m < 1).$$

Andrade fut le premier à proposer une formule de ce genre<sup>(1)</sup> mais avec une valeur particulière de l'exposant  $m = 1/3$ . Cette « loi d'Andrade » fut vérifiée par divers chercheurs, mais avec des méthodes qui appellent des réserves : la vérification de la loi (1) semble facile, si l'on se contente de mesurer  $\varepsilon_0$  sur la courbe enregistrée, ce que font la plupart des auteurs. C'est là que s'introduit l'erreur : car, outre la difficulté de situer l'origine d'une courbe à tangente verticale ou presque, la mise en charge elle-même peut introduire des perturbations dans le début du fluage<sup>(2)</sup>. Toute vérification de

loi (1) qui tient compte de l'origine de la courbe doit donc être considérée comme suspecte.

Une méthode correcte consiste à ne pas faire intervenir l'origine des allongements de fluage, et à analyser la suite de la courbe par une méthode différentielle : mesure de pente, ou méthode aux différences finies, telle que celle utilisée par J. de Lacombe <sup>(3)</sup>.

C'est ce que nous avons fait pour divers matériaux. On s'aperçoit alors que le fluage primaire suit bien une loi du type (1), mais avec des valeurs de  $m$  s'écartant, souvent notablement, de la valeur  $1/3$  proposée par Andrade. On trouve pour  $m$  des valeurs variées :

Matériau.	Valeurs de $m$ .
Verre (pyrex) . . . . .	de 0,40 à 0,69
Rhodoïde . . . . .	de 0,29 à 0,58
Aluminium . . . . .	de 0,35 à 0,65
Magnésium . . . . .	de 0,3 à 0,85
Aciers [d'après <sup>(3)</sup> ] . . . . .	de 0,31 à 0,48

On a plutôt l'impression d'un groupement assez lâche des valeurs de  $m$  autour de 0,5, avec une tendance vers des valeurs plus basses (0,35 à 0,45) pour les métaux, aux températures peu élevées et aux charges assez fortes.

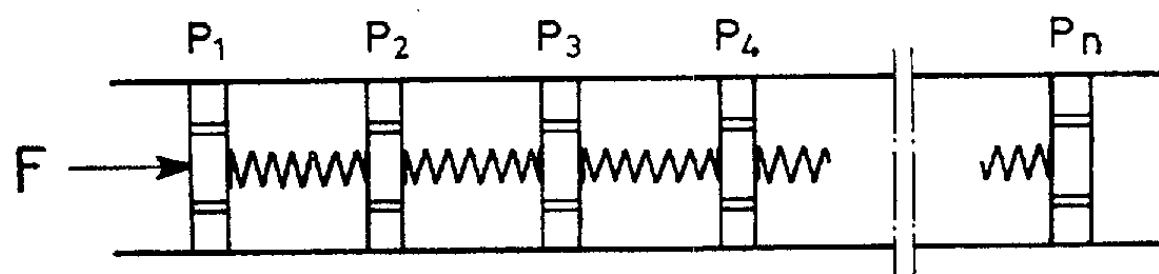
Cherchons un modèle rhéologique capable d'expliquer ce comportement.

L'acte élémentaire du fluage est presque toujours un glissement, plus ou moins localisé. Un modèle classique consiste en un certain nombre de *centres de glissements* indépendants, assimilables à des solides de Kelvin-Voigt, où la vitesse décroît exponentiellement en fonction du temps. La superposition de ces glissements élémentaires produit la déformation totale; si le temps de relaxation varie d'un centre de glissement à l'autre, cette sommation fait intervenir une *fonction de répartition*. Il est aisé de voir que mathématiquement parlant, on peut toujours, grâce à la transformation de Laplace, trouver une fonction de répartition telle que la somme reproduise une loi du type (1). Nous avons fait une tentative de ce genre <sup>(4)</sup>, reprise plus tard par P. Feltham <sup>(5)</sup>.

Mais une théorie de ce genre se heurte à de fortes objections : comme l'exposant  $m$  varie avec la charge et la température, il faudrait qu'il en soit de même de la fonction de répartition; d'autre part, dans les métaux au moins, on sait que les dislocations, responsables des glissements élémentaires, ont entre elles de fortes *interactions*, en sorte que l'hypothèse des glissements indépendants n'y est pas valable.

Nous allons donc nous écarter des modèles classiques pour introduire des interactions, par un mode de couplage très simple : imaginons un tube cylindrique plein d'un liquide visqueux newtonien, où se déplacent  $n$  pistons amortisseurs,  $P_1, P_2, \dots, P_n$  percés de trous fins reliés entre eux par des ressorts

identiques de constante élastique  $C$  (fig. 1). La vitesse de déplacement  $v_k$  du piston  $P_k$ , est proportionnelle à l'effort supporté par le piston, différence entre



les tensions  $f$  des ressorts contigus,

$$(2) \quad v_k = \frac{1}{R} (f_k - f_{k-1}),$$

cependant que la tension de chaque ressort (supposé détendu à l'instant initial) est proportionnelle à la différence des déplacements entre les pistons contigus.

$$(3) \quad f_k = \frac{1}{C} \int_0^t (v_{k+1} - v_k) dt.$$

Des équations (2) et (3) on tire l'équation de récurrence des vitesses, qui traduit le *couplage* entre les pistons successifs.

$$(4) \quad RC v_k = \int_0^t v_{k-1} dt + \int_0^t v_{k+1} dt - 2 \int_0^t v_k dt.$$

Cette équation suggère une analogie électrique, où les constantes  $R$  et  $C$  correspondraient à des résistances et à des capacités, et où les vitesses  $v$  et les tensions  $f$  seraient représentées par des intensités et des potentiels. Si l'on applique au temps  $t=0$  une force constante  $F$ , on peut calculer par le calcul symbolique le déplacement du premier piston. On trouve ainsi que sa vitesse suit la loi

$$(5) \quad v_1(t) = \frac{F}{nR} + \frac{2F}{nR} \sum_{k=1}^{n-1} \left[ \sin^2 \left( \frac{k\pi}{2n} \right) e^{-2 \left( 1 + \cos \frac{k\pi}{n} \right) \frac{t}{RC}} \right],$$

qui, pour  $n$  grand, tend vers la forme

$$(6) \quad v_1(t) \approx \frac{F}{R} e^{-\frac{2t}{RC}} \left[ I_0 \left( \frac{2t}{RC} \right) + I_1 \left( \frac{2t}{RC} \right) \right],$$

où les fonctions  $I$  représentent des *fonctions de Bessel modifiées*; d'après les propriétés connues de ces fonctions, pour  $t > RC$ ,  $v_1$  se comporte sensiblement comme  $t^{-1/2}$ , ce qui, pour le déplacement du premier piston donne

$$(7) \quad \varepsilon \approx \text{const. } t^{0.5}.$$

Il est facile, surtout dans le cas des verres, de trouver des modèles physiques

de glissements couplés, dans lesquels l'expression (7) correspond à la déformation de fluage. On ne peut manquer d'être frappé par l'analogie entre cette loi et certains résultats expérimentaux cités au début de cette Note. L'analogie se poursuit plus loin, si l'on introduit quelques modifications dans le modèle simple que nous avons employé, pour l'adapter aux phénomènes physiques produisant le fluage. Par exemple le nombre de pistons,  $n$ , peut être assez petit; ou bien la résistance du dernier amortisseur  $P_n$  peut être différente de celle des autres, ou même infinie (dernier piston fixe); on peut aussi supposer un frottement solide entre les pistons et le tube. La mise en équation de tous ces modèles conduit à des sommes d'exponentielles ou de fonctions de Bessel modifiées, qui, dans un intervalle de temps étendu, se comportent comme une fonction puissance du type (1) avec des exposants  $m$  variés, mais  $< 1$ .

Le caractère parabolique de la loi de fluage (1) apparaît ainsi comme une approximation de la solution d'un système d'équations différentielles.

(\*) Séance du 24 juin 1957.

(<sup>1</sup>) E. N. C. DA ANDRADE, *Proc. Roy. Soc.*, A 84, 1910, p. 1.

(<sup>2</sup>) C. CRUSSARD, *Rev. Métallurgie*, 42, 1945, p. 286 et 321.

(<sup>3</sup>) *Rev. Métallurgie*, 36, 1939, p. 178.

(<sup>4</sup>) C. CRUSSARD, *Rev. Métallurgie*, 41, 1944, p. 45.

(<sup>5</sup>) *British J. Appl. Phys.*, 6, 1955, p. 26.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Identité de la température de spin et de la température thermodynamique*. Note (\*) de MM. ANATOLE ABRAGAM et WARREN PROCTOR, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Nous avons fait une expérience destinée à prouver l'identité de la température thermodynamique et de la température de spin, telle qu'elle est définie dans certaines expériences de résonance magnétique.

*Principe*. — Pound (<sup>1</sup>) avait fait sur un cristal de fluorure de lithium l'expérience suivante : après avoir polarisé dans un champ élevé les spins nucléaires de <sup>7</sup>Li de l'échantillon il retirait rapidement celui-ci hors de l'entrefer de l'aimant dans un champ pratiquement nul puis le replaçait dans l'entrefer, le tout en un temps très court par rapport au temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  de <sup>7</sup>Li, de l'ordre de 5 mn dans un champ élevé, à 300° K. Il avait montré que la désaimantation nucléaire de l'échantillon était réversible car le moment magnétique de <sup>7</sup>Li mesuré par la résonance nucléaire était le même avant et après la désaimantation.

Le réseau ne prenant aucune part au phénomène, par suite de la brièveté de celui-ci, Pound avait conclu à l'existence, à tout instant durant la désaimantation, d'un équilibre thermique au sein du système de spins, la température

de spin correspondante étant complètement différente de la température du réseau.

L'expérience permettant une vérification de cette hypothèse est suggérée par le raisonnement suivant.

Le système de spins, préparé par contact prolongé avec un réseau à une température  $T_0$  et dans le champ  $H_0$ , amené dans un champ nul, présente un certain ordre, « souvenir » de sa polarisation passée, puisque après retour dans le champ initial il a le même moment nucléaire. L'hypothèse de Pound est que cet ordre correspond à l'existence au sein du système de spin d'une température de spin  $T_s$  c'est-à-dire à la possibilité de décrire l'état du système par un opérateur densité

$$(1) \quad \rho \simeq \exp - \left( \frac{\mathcal{H}}{kT_s} \right)$$

Or, nous savons réaliser une situation où le système de spin peut certainement être décrit dans un champ nul par une vraie température  $T_s$ , en le laissant se mettre, en équilibre avec un réseau, à la température  $T_s$ . Si alors nous appelons  $S(T, H)$  le signal de résonance nucléaire obtenu à fréquence fixe à partir d'un système polarisé dans un champ  $H$  à une température  $T$  il nous suffit de démontrer expérimentalement que :

$$S(T_s, 0) = S(T_0, H_0).$$

Il faut toutefois pour cela savoir calculer  $T_s$  en fonction de  $H_0$  et  $T_0$ . Ceci se fait facilement en supposant qu'au cours de la désaimantation l'opérateur densité du système a constamment la forme

$$\rho \sim \exp - \frac{\mathcal{H}(H)}{kT(H)} \quad \text{avec} \quad \mathcal{H}(H) = -HM_z + \mathcal{H}',$$

$M_z$  étant la composante le long du champ appliqué du moment magnétique nucléaire du système et  $\mathcal{H}'$  la somme des interactions dipolaires entre les spins. La dépendance  $T(H)$  s'obtient en écrivant qu'une variation  $dH$  du champ appliqué est isentropique, c'est-à-dire que le changement d'énergie interne :

$$dU = d\langle \mathcal{H} \rangle = d\text{Tr} \{ \rho \mathcal{H} \}$$

est égal au travail :

$$dW = -\langle M_z \rangle dH = -\text{Tr} \{ \rho M_z \} dH$$

du champ appliqué.

Pour des températures suffisamment élevées pour que l'exponentielle (1) soit remplaçable par un développement linéaire, cas réalisé en pratique on trouve :

$$(2) \quad T \sim (H^2 + H_L^2)^{\frac{1}{2}}$$



où  $H_L$  est le champ local défini par

$$H_L^2 = \frac{\text{Tr} \{ (\mathcal{H}^1)^2 \}}{\text{Tr} \{ M_z^2 \}}$$

et égal dans LiF à 7,77 gauss.

*Expérience.* — En prenant  $T_s = 2^\circ \text{K}$  (hélium liquide à pression réduite)  $T_0 = 300^\circ \text{K}$  on trouve d'après (2)  $H_0 = (300/2) \times 7,77 = 1\,165 \text{ Gaus}$ .

L'expérience consiste donc à vérifier qu'on obtient un même signal de résonance nucléaire à fréquence fixe à partir d'un échantillon polarisé à  $300^\circ$  et 1 165 gauss et du même échantillon amené à l'équilibre thermique dans un champ nul à  $2^\circ \text{K}$ .

L'expérience confirme cette égalité à mieux de 10 % près.

Le signal de résonance nucléaire de  $^7\text{Li}$  a été mesuré par la méthode de passage rapide de Bloch. La différence de gain de l'appareil à  $2^\circ \text{K}$  et  $300^\circ \text{K}$  a été éliminée par une mesure auxiliaire. L'expérience a été rendue possible par l'extraordinaire variation avec le champ appliqué, du temps de relaxation  $T_1(^7\text{Li})$ , qui, à  $2^\circ \text{K}$  est de 12 s dans un champ nul et 15 h à 5 000 gauss. La brièveté de  $T_1$  dans le champ nul a permis de refaire la mesure un grand nombre de fois et sa longueur dans un champ élevé a rendu faibles les corrections dues à l'interaction spin-réseau.

(\*) Séance du 16 septembre 1957.

(<sup>1</sup>) R. V. POUND, *Phys. Rev.*, **81**, 1951, p. 156.

(Service documentation C. E. N. de Saclay.)

THERMODYNAMIQUE. — *Sur l'équation d'état des gaz et des liquides.* Note (\*) de M. DRAGOLIOUB MILOSAVLJEVITCH, présentée par M. Eugène Darmois (<sup>1</sup>).

L'équation de Van der Waals s'écrit

$$(1) \quad \left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT;$$

$a$  et  $b$  y représentent deux constantes. En réalité, le terme  $a/v^2$  représente la pression interne  $p_i$ . Si  $w$  est le volume spécifique, on peut écrire

$$(2) \quad (p + p_i) w = RT.$$

L'auteur a déjà suggéré antérieurement que  $p_i$  se rapporte à la chaleur de vaporisation; en appliquant les principes posés à cette occasion (<sup>2</sup>), on peut trouver une équation d'état convenant aussi bien au liquide qu'au gaz. C'est l'équation suivante :

$$(3) \quad \left[ \frac{pv}{RT_K} + K_1 \frac{v'_K}{v} e^{\frac{v'_K}{v}} \left( 1 - \frac{n}{v} e^{-\frac{v'_K}{v}} \right) \right] Q = 1,$$

où

$$K_1 = \frac{K}{RT_K}; \quad n = n'_K; \quad Q = e^{-\frac{x}{\nu}} + \frac{y}{\nu} e^{-\frac{z}{\nu}};$$

les grandeurs  $x, y, z$  (volumes) ont des valeurs bien déterminées. On peut avoir  $x$  et  $z$  par l'intersection de deux courbes. Pour avoir  $y$ , on prend la valeur moyenne de l'expression

$$y = \nu_1 e^{\frac{z}{\nu_1}} \left( Q - e^{-\frac{x}{\nu_1}} \right) = \nu_2 e^{\frac{z}{\nu_2}} \left( Q - e^{-\frac{x}{\nu_2}} \right) = \nu_3 e^{\frac{z}{\nu_3}} \left( Q - e^{-\frac{x}{\nu_3}} \right).$$

Les vérifications expérimentales ont donné des résultats satisfaisants, en particulier pour  $\text{CO}_2$ . Les écarts constatés dans l'équation (3) sont de l'ordre du 1/1000<sup>e</sup>; en travaillant avec l'équation (3), on pourrait probablement les réduire.

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) D. Milosavljevič est mort prématurément; la rédaction ci-dessous est de sa veuve Lyoubitza d'après les notes laissées par l'auteur.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 223, 1947, p. 671.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Sur la dispersion des électrons par les modes optiques dans l'antimoniure d'indium*. Note de M. **MICHEL RODOT**, transmise par M. Gaston Dupouy.

On a mesuré les effets magnétothermoélectriques et Nernst dans InSb. L'analyse des résultats établit que les électrons sont dispersés par les modes optiques de vibration du réseau.

On a déjà montré (<sup>1</sup>) que l'effet magnétothermoélectrique (MTE) donne des indications sur le mode de dispersion des porteurs de charges dans les semi-conducteurs. Ainsi pour un échantillon dégénéré

$$(1) \quad Q'' - Q^0 \equiv \Delta Q'' = \Delta Q^\infty \frac{\mu^2 H^2}{c^2 + \mu^2 H^2},$$

$\Delta Q^\infty$  étant égal à  $\pm Q^0$  suivant que  $r = \pm 1/2$  [voir référence (<sup>1</sup>) pour les notations].

Les mesures initiales ont donné des effets MTE tous *positifs*.

On a donc essayé de les interpréter dans l'hypothèse de la dispersion par les phonons optiques (dispersion « polaire »). Dans cette hypothèse :

$$r = +\frac{1}{2} \quad \text{si} \quad \varepsilon > h\nu_0,$$

$$r = 0 \quad \text{si} \quad \varepsilon \leq h\nu_0,$$

$\nu_0$  est la fréquence des vibrations optiques de nombre d'onde nul, voisine, dans le cas de InSb, de la fréquence des rayons restants  $\nu_r$  qui vaut

$6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} (\lambda_r \neq 60 \mu)$ . La température pour laquelle  $kT = h\nu_0$  est donc voisine de  $300^\circ \text{K}$ . Entre  $77$  et  $300^\circ \text{K}$ , zone de température où l'effet MTE est assez grand pour être mesurable sur tous les échantillons, on doit donc s'attendre à voir  $r$  compris entre  $0$  et  $1/2$ .

On a pris en considération le modèle de bande de conduction de E. O. Kane <sup>(2)</sup>, dans lequel la bande de conduction n'est pas parabolique, et la masse efficace est prise égale à  $m_n = 0,013m$  (valeur déduite de la résonance de cyclotron). Avec ce modèle, H. Ehrenreich <sup>(3)</sup> a récemment montré par l'étude de la mobilité la nature « polaire » de la dispersion des électrons.

ÉTUDE D'UN ÉCHANTILLON DE TYPE  $n$ . — *a. Effet thermoélectrique.* — Pour un échantillon étudié,  $n = 1/eR^{1/2} = 1,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  entre  $77$  et  $300^\circ \text{K}$ . On a calculé le niveau de Fermi réduit, dans le modèle parabolique  $\eta_p$  et dans le modèle de Kane  $\eta_k$ . L'effet thermoélectrique est ensuite calculé pour  $r = 0$  ou  $1/2$  par l'une des formules

$$(2) \quad Q = -\frac{k}{e} \left[ -\eta_p + \frac{5+2r}{3+2r} \frac{F_{\frac{3}{2}+r}(\eta_p)}{F_{\frac{1}{2}+r}(\eta_p)} \right],$$

$$(3) \quad Q' = -\frac{k}{e} \left[ -\eta_k + \frac{(5+2r)F_{\frac{3}{2}+r}(\eta_k) + (7+2r)\alpha^*F_{\frac{5}{2}+r}(\eta_k) + \dots}{(3+2r)F_{\frac{1}{2}+r}(\eta_k) + (5+2r)\alpha^*F_{\frac{3}{2}+r}(\eta_k) + \dots} \right].$$

La théorie de Kane donne pour  $\alpha^*$  des valeurs croissant avec la température.

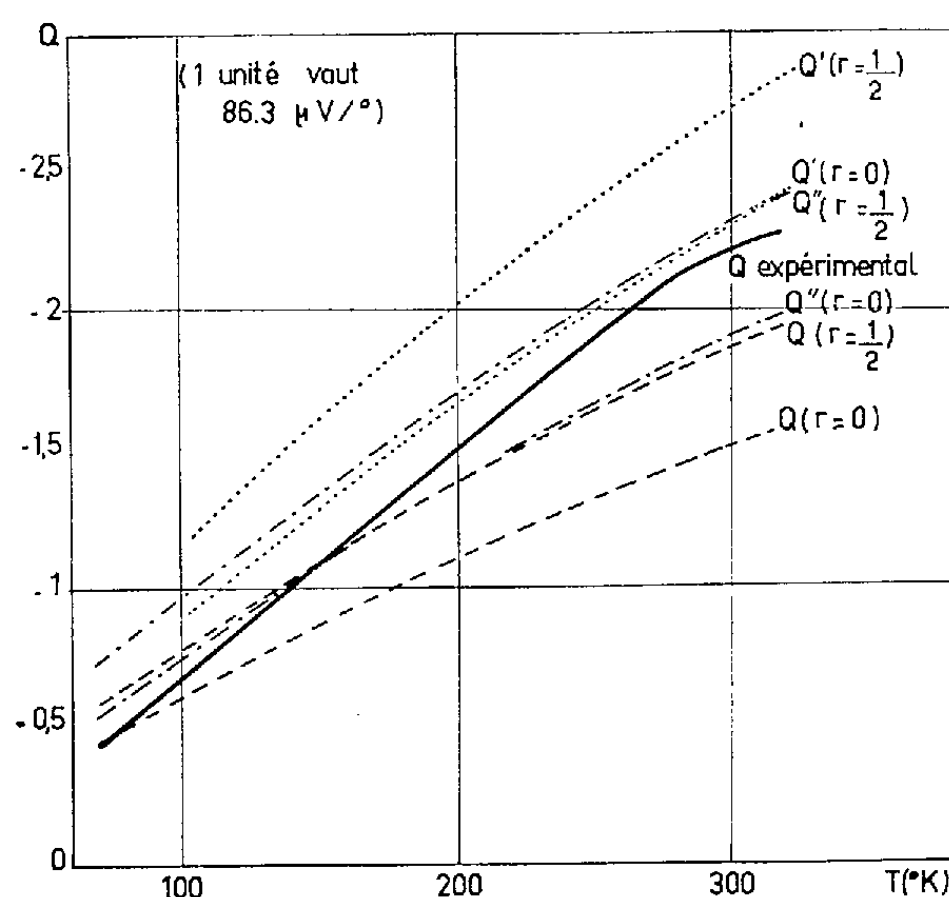


Fig. 1.

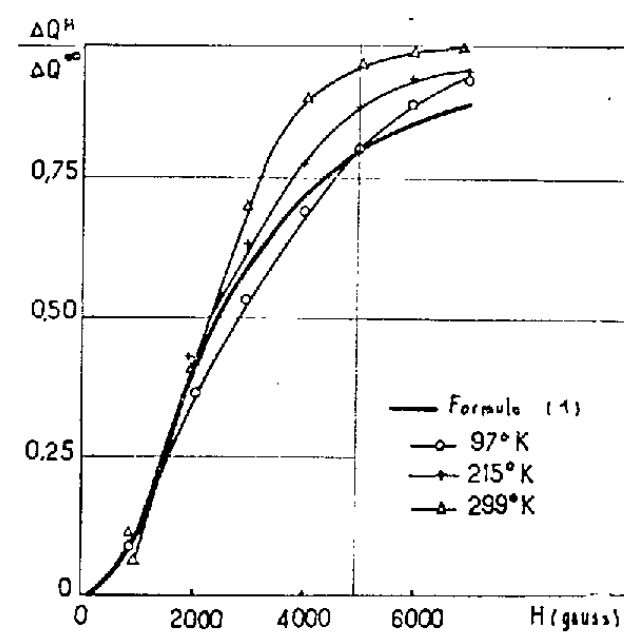


Fig. 2.

Ces résultats sont comparés à l'expérience (fig. 1), ainsi que des valeurs « mixtes »  $Q''$  calculées en employant  $\eta_k$  dans la formule (2).  $Q''$  est en meilleur

accord avec l'expérience que  $Q'$ , comme Ehrenreich l'avait observé dans le domaine intrinsèque.

*b. Effet MTE en fonction du champ.* — La figure 2 représente les mesures à trois températures en même temps que la formule (1). L'accord est assez bon.

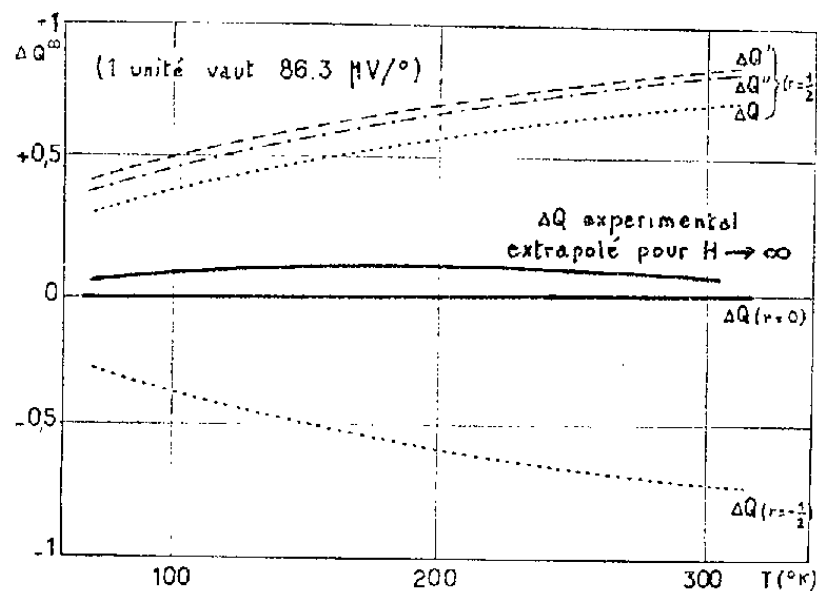


Fig. 3.

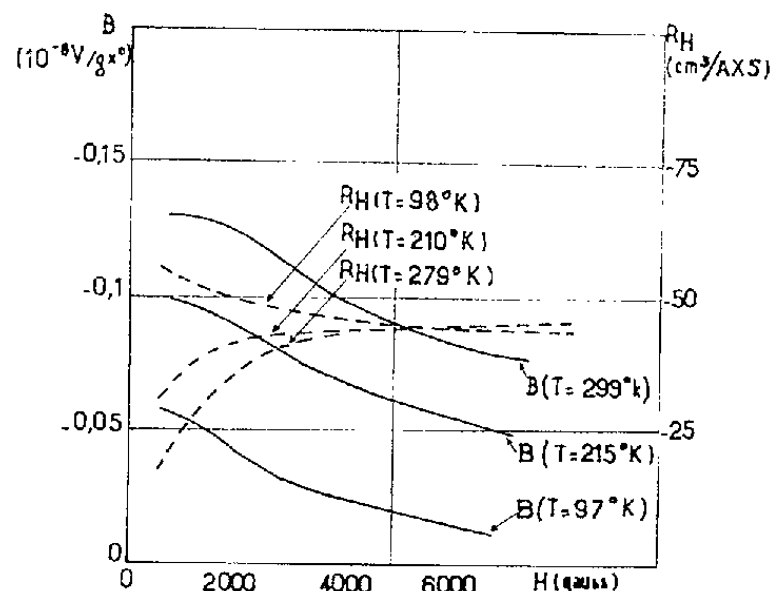


Fig. 4.

*c. Effet MTE en fonction de la température.* — La figure 3 représente la valeur expérimentale extrapolée pour  $H \rightarrow \infty$ , en même temps que la valeur théorique  $\Delta Q^\infty$  pour  $r = +1/2$ . On a calculé  $\Delta Q^\infty$  au moyen de

$$(4) \quad Q^\infty = -\frac{k}{e} \left[ \frac{5-2r}{3-2r} \frac{F_{3/2-r}(\eta_p)}{F_{1/2-r}(\eta_p)} - \eta_p \right]$$

et des formules analogues pour  $Q'^\infty$  et  $Q''^\infty$ . Pour  $r=0$ ,  $\Delta Q$  est toujours nul. On peut en conclure que  $r$  est positif, mais faible; aux températures élevées où  $r$  devrait tendre vers  $1/2$ ,  $\Delta Q$  est nettement plus faible que ne l'indique la théorie.

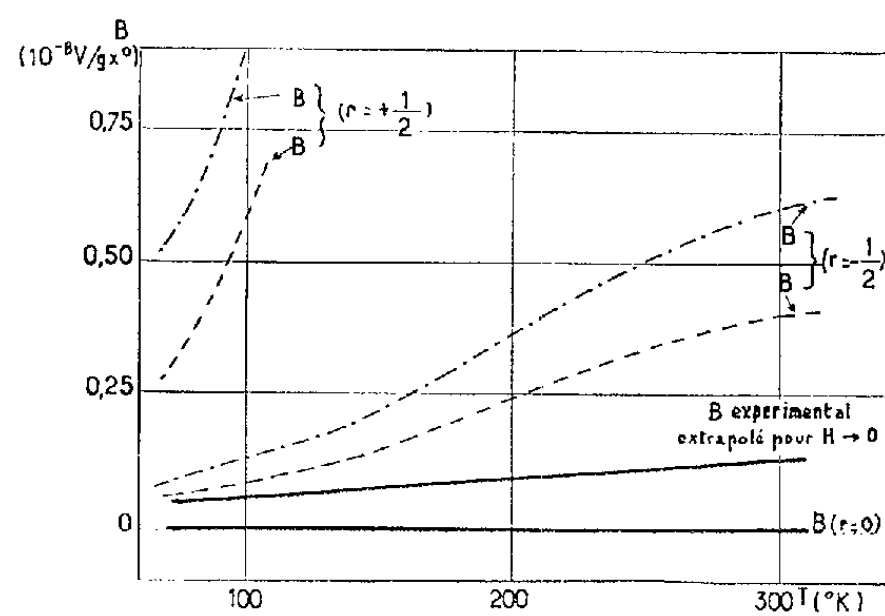


Fig. 5.

*d. Effet Nernst.* — Une étude analogue a été faite pour l'effet Nernst (fig. 4 et 5).

Le calcul a été fait en utilisant la théorie de P. J Price <sup>(1)</sup> valable pour les champs faibles. B est nul pour  $r = 0$ , mais négatif pour  $r = \pm 1/2$ . On ne peut donc utiliser cet effet pour déduire le signe de  $r$ . Quant à sa valeur absolue, elle correspond à une valeur de  $r$  faible, comme pour l'effet MTE.

*En conclusion*, l'étude des effets thermomagnétiques permet d'établir la nature polaire de la dispersion des électrons dans InSb. D'autre part ces effets sont compatibles avec le modèle de Kane, l'accord toutefois n'est pas quantitativement excellent.

Une étude, dont il sera rendu compte, d'échantillons de type  $n$  et  $p$  très purs, incluant l'effet de diffusion ambipolaire, s'accorde avec ces conclusions.

<sup>(1)</sup> M. Rodot, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 129.

<sup>(2)</sup> *Int. J. Phys. Chem. Solids*, 1, 1957, p. 249.

<sup>(3)</sup> *Int. J. Phys. Chem. Solids*, 2, 1957, p. 131.

<sup>(4)</sup> *Phys. Rev. U. S. A.*, 102, 1956, n° 3, p. 1245-1251.

SPECTROSCOPIE. — *Sur la structure hyperfine de la raie Hg I  $\lambda$  5 461 Å.*

Note (\*) de MM. ION I. AGARBICEANU, NICOLAS IONESCU-PALLAS et VASILE DRAGANESCU, transmise par M. Jean Cabannes.

Un travail récent <sup>(1)</sup>, sur la structure hyperfine des raies du mercure a attiré notre attention sur la discordance des résultats obtenus par divers auteurs [par exemple, Wood <sup>(2)</sup>, Schüller <sup>(3)</sup>, etc.], concernant en particulier la structure isotopique et de spin nucléaire de la transition ( $6s7s^3S_1 \rightarrow 6s6p^3P_2$ ) 5 461 Å.

Nous avons étudié cette transition à l'aide d'étalons Fabry-Perot en montage simple et composé. La Note présente, résumé d'un Mémoire en cours de publication <sup>(4)</sup>, nous a semblé opportune, en raison de la publication du travail de MM. J. Blaise et H. Chantrel <sup>(5)</sup>. Le tableau suivant donne les résultats de nos mesures, pour six transitions hyperfines, comparées aux résultats de Wood (1928), Schüller (1931), Korolev (1956) et Blaise et Chantrel (1957).

Les positions des composantes sur les microphotogrammes ont été établies avec la relation

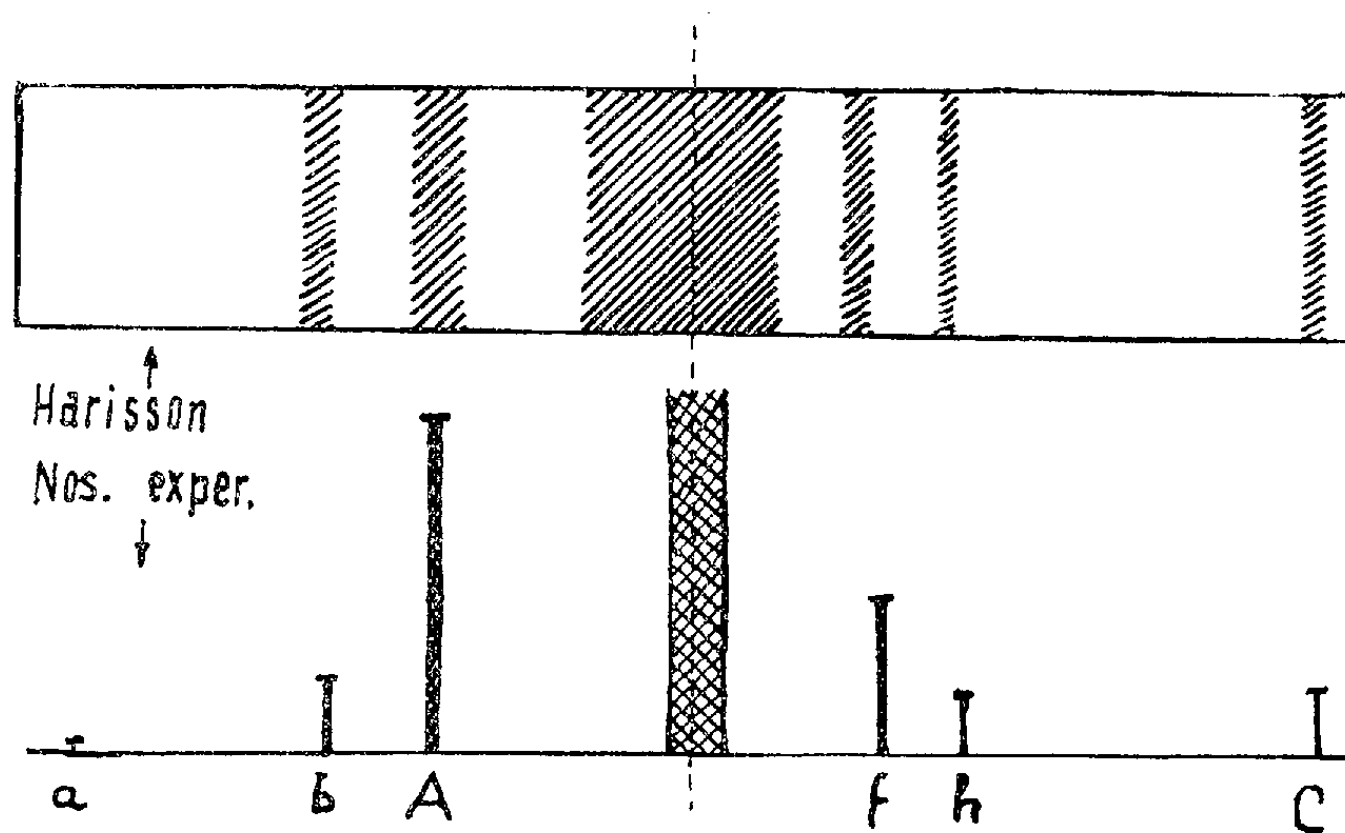
$$\Delta\nu = \nu_0 \left( \sqrt{1 + \frac{R_i^2 - R_{0i}^2}{f^2 + R_{0i}^2}} - 1 \right) \text{ cm}^{-1},$$

où  $\nu_0$  est la fréquence  $1,830.10^{+5} \text{ cm}^{-1}$  du centre de gravité de la figure,  $R_{0i}$  le rayon d'ordre  $i$  de la composante centrale,  $R_i$  le rayon correspondant du satellite,  $f$  la distance focale de l'objectif de la chambre photographique (42 cm dans notre montage).

Les intensités des transitions, exprimées en pour-cent par rapport à l'intensité globale de la transition  $^3S_1 \rightarrow ^3P_2$ , ont été calculées d'après les données de <sup>(6)</sup> et à l'aide des valeurs d'abondance naturelle des isotopes de Hg <sup>(7)</sup>.

Isotope.	Transition F.	Inten- sité (%).	$\Delta\nu$ (en mK).					Symbole Schüler.
			Wood (1928).	Schüler (1931).	Korolev (1956).	Blaise et Chantrel (1957).	Nos résultats (1956- 1957).	
201...	$\frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	0,13	—	—728	—753	—724,7	—724	<i>a</i>
201...	$\frac{5}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$	1,19	—427	—431	—466	—436,3	—427	<i>b</i>
199...	$\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	5,68	—283	—278	—319	—287,6	—320	<i>A</i>
201...	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$	2,76	+233	+232	+196	+227,1	+223	<i>f</i>
201...	$\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	1,09	+340	+342	+306	+336,7	+320	<i>h</i>
199...	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	1,14	+790	+790	+757	+787,8	+721	<i>C</i>

Un calcul théorique des facteurs d'intervalle, fait pour confronter les valeurs théoriques aux résultats de nos mesures, donne pour le niveau  $^3S_1$ ,



$A = 1/2(a_{6s} + a_{7s})$  et pour le niveau  $^3P_2$ ,  $A = (1/4 a_{6s} + 3/4 a_{6p})$ , cela dans l'hypothèse d'un couplage normal Russel-Saunders, et en utilisant la formule :

$$A = a_{j_1} \frac{J(J+1) - j_1(j_1+1) + j_2(j_2+1)}{2J(J+1)} + a_{j_2} \frac{J(J+1) - j_2(j_2+1) + j_1(j_1+1)}{2J(J+1)}.$$

Les expressions des facteurs d'intervalle des électrons individuels — corrections relativistes et défauts quantiques y compris — sont celles données par<sup>(8)</sup>, tandis que les valeurs numériques pour Hg I se trouvent dans<sup>(7)</sup>. On obtient

les résultats suivants :

$$\begin{aligned} A(^3S_1; 201) &= -0,2532 \text{ cm}^{-1}, & A(^3S_1; 199) &= +0,6846 \text{ cm}^{-1}, \\ A(^3P_2; 201) &= -0,1230 \text{ cm}^{-1}, & A(^3P_2; 199) &= +0,3324 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Avec ces valeurs, la formule de séparation hyperfine

$$W = \frac{1}{2} A \{ F(F+1) - I(I+1) - J(J+1) \}$$

donne pour les transitions extrêmes (a) et (C) par exemple, respectivement,  $-754,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  et  $+815,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

Notons que les déplacements isotopiques y sont inclus.

Nos mesures de la composante C sont en désaccord considérable avec celles des auteurs cités plus haut, mais en bon accord avec une photographie récente (\*) prise avec un réseau. La figure 1 permet de comparer la structure donnée par cette photographie à nos résultats.

(\*) Séance du 12 août 1957.

(1) KOROLEV et ODINTOV, *Optica i spektroskopia*, 1, n° 1, 1956, p. 17.

(2) *Phil. Mag.*, 8, 1929, p. 205.

(3) SCHÜLER et KEYSTONE, *Z. f. Physik*, 72, 1931, p. 423.

(4) ION I. AGARBICEANU, N. IONESCU-PALLAS et V. DRAGANESCU, *Rev. Phys. Acad. Roumaine*, n° 1, 1957.

(5) *J. Phys. Rad.*, 18, n° 3, 1957, p. 193.

(6) KASTLER, *Ann. Physique*, 6, 1936, p. 663.

(7) LANDOLT et BÖRNSTEIN, *Zahl. Funk. Physik*, 1950, p. 53.

(8) KOPFERMANN, *Kernmomente*, Leipzig, 1956.

(9) G. HARRISON, N. STURGIS et coll., *J. Opt. Soc. Amer.*, 47, n° 1, 1957, p. 15.

(Institut de Physique atomique, Bucarest, Măgurele, Roumanie.)

SPECTROSCOPIE. — *Perturbation de la raie de résonance 1850 Å du mercure par H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, A et Xe comprimés.* Note (\*) de M<sup>me</sup> SIMONE ROBIN et M. STÉPHANE ROBIN, présentée par M. Eugène Darmois.

Les courbes de déplacement  $\Delta\nu$  et d'élargissement  $\gamma$  de la raie 1850 Å de Hg perturbée par A et N<sub>2</sub> ont une allure comparable à celles obtenues pour la raie 2537 Å mais les valeurs de  $\Delta\nu$  et  $\gamma$  sont plus grandes à densité égale. Avec H<sub>2</sub>, on n'observe pas d'inversion du sens de déplacement. Avec N<sub>2</sub> et A, une bande satellite apparaît du côté des courtes longueurs d'onde lorsque la densité croît.

Alors que les perturbations de la raie 2537 Å par les gaz étrangers ont donné lieu à de nombreux travaux (1), celles de la raie de résonance 1850 Å située au-delà de la limite de transparence de l'air n'avaient pas encore été étudiées. Les premières mesures ont été effectuées avec H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, A et Xe comprimés sous quelques centaines d'atmosphères.

Le spectrographe à réseau à vide a été déjà décrit <sup>(2)</sup>; on utilise un réseau à concentration pour l'ultraviolet lointain donnant une dispersion d'environ 9 Å/mm sur la plaque. La source est une lampe à hydrogène en silice à fenêtre de fluorine. Pour les mesures de déplacement des maxima, on superpose un spectre d'étincelles aux spectres d'absorption. L'appareillage de compression est d'un type également décrit <sup>(3)</sup>; on procède par détente des gaz préalablement condensés ou refroidis dans l'azote liquide; la bombe de mesure est munie de deux fenêtres de fluorine parallèles montées par contact optique sur des embases en acier et distantes d'environ 4 cm. Les gaz utilisés sont de qualité commerciale la plus pure; ils renferment tous moins de 0,005 % d'oxygène. Les températures utilisées varient de 25 à 75° C.

Les figures 1 et 2 représentent en  $\text{cm}^{-1}$  le déplacement  $\Delta\nu$  du maximum de la raie et sa demi-largeur  $\gamma$  en fonction de la densité relative  $d$  du gaz

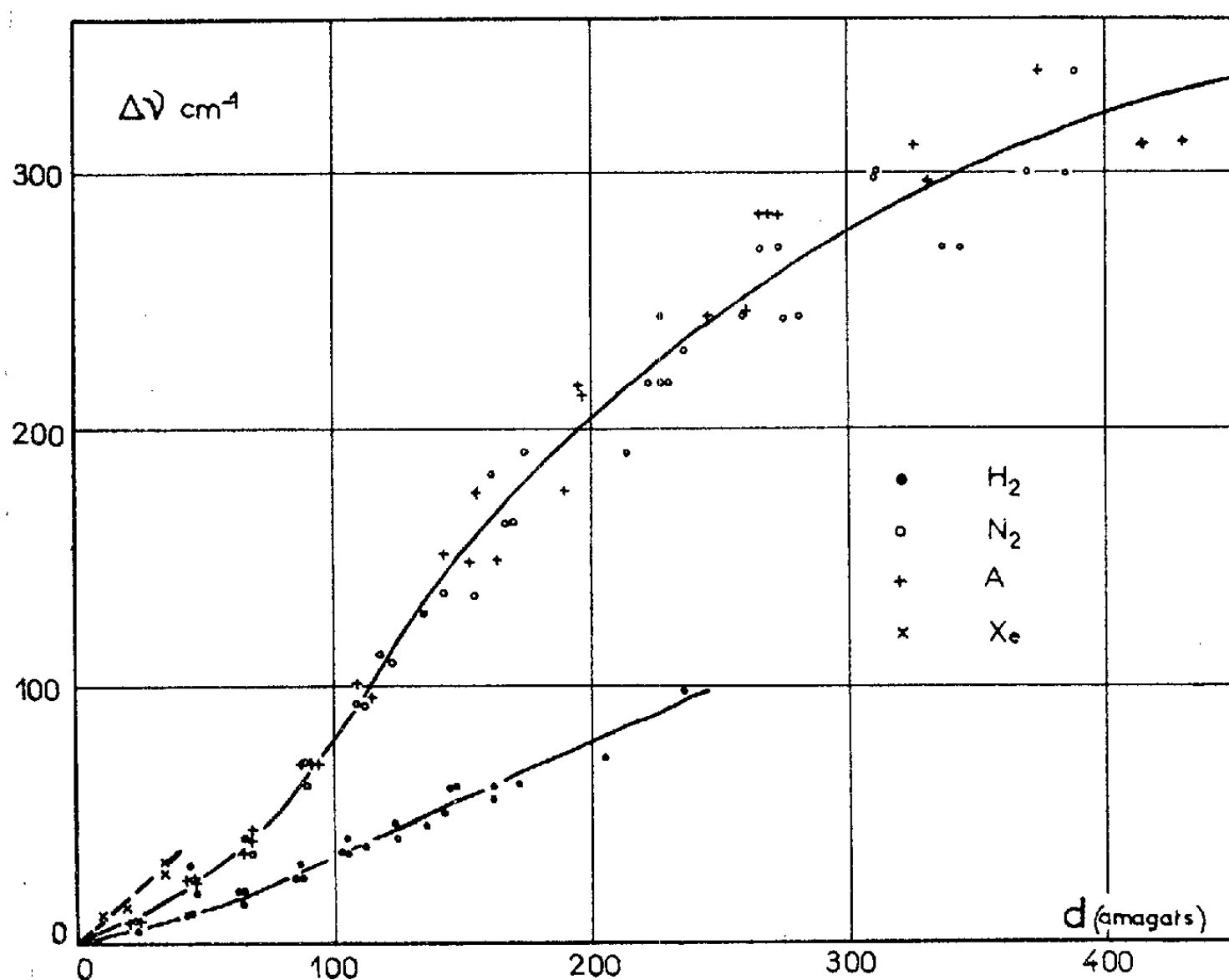


Fig. 1.

perturbateur. Avec  $\text{N}_2$  et A, les courbes sont les mêmes dans la limite des erreurs de mesure; pour  $\gamma$ , les mesures sont rendues impossibles au-delà de 200 amagats par l'apparition d'une large bande du côté des courtes longueurs d'onde  $\lambda$  (voir *fig. 3* qui représente deux profils obtenus avec  $\text{N}_2$  à 90 et 278 amagats). Cette bande se déplace du côté des courtes longueurs



d'onde quand la densité croît; avec  $N_2$ , la distance de son maximum au centre de la raie non perturbée passe d'environ 800 à 1200  $\text{cm}^{-1}$  quand la

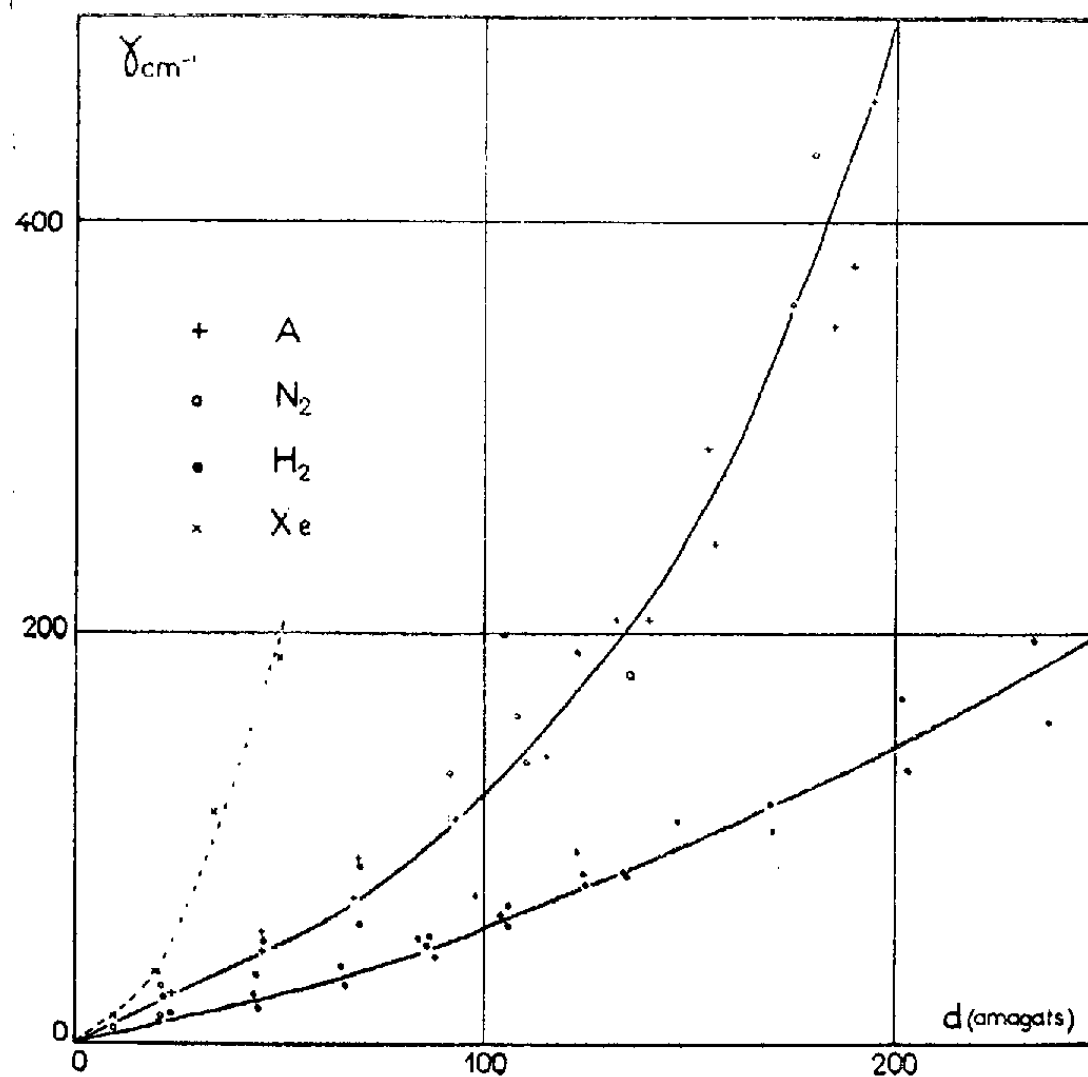


Fig. 2.

densité croît de 100 à 400 amagats; avec A, cette distance est inférieure d'environ 200  $\text{cm}^{-1}$  à densité égale. Un déplacement initial vers les grandes longueurs d'onde suivi d'une inversion du sens de déplacement comme pour

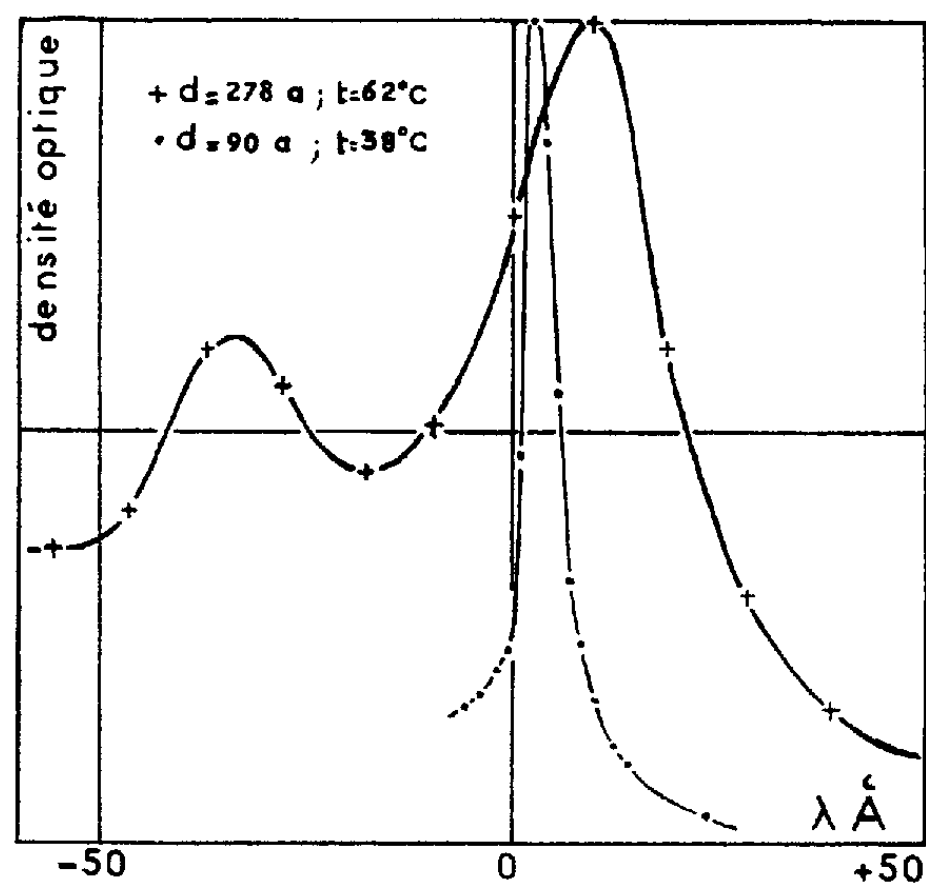


Fig. 3.

une bande satellite de la raie  $2537 \text{ \AA}$  <sup>(1)</sup> n'est pas impossible, mais nous n'avons pas observé la bande au-dessous de 100 amagats. Pour Xe, les mesures sont gênées par une absorption continue qui croît très vite avec la pression aux environs de la raie; nous avons cependant retrouvé en absorption vers 10 amagats la bande satellite que nous avons observée en émission <sup>(2)</sup> du côté des grandes valeurs de  $\lambda$ ; cette bande fusionne rapidement avec la raie lorsque la densité croît. Avec  $\text{H}_2$ , on n'observe pas de renversement du sens de déplacement au-dessous de 200 amagats comme pour la raie  $2537 \text{ \AA}$  <sup>(1)</sup>.

L'allure des courbes de déplacement est comparable à celle des courbes analogues obtenues pour la raie  $2537 \text{ \AA}$  de Hg et pour les raies de résonance des métaux alcalins. Une interprétation qualitative peut être donnée en faisant appel à la théorie des chocs à basse pression puis à la théorie statistique et à l'intervention des forces répulsives <sup>(3)</sup>; un essai d'interprétation quantitative analogue à celle qui a été utilisée pour Na <sup>(6)</sup> est en cours. Dans le tableau (fig. 4), nous avons groupé les valeurs de  $\Delta\nu/d$

	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	A	Xe
$\Delta\nu/d \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{amagat}}$	0, 25	0, 45	0, 45	# 0, 80
$\gamma/d \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{amagat}}$	0, 50	0, 95	0, 95	# 1, 60
$\gamma/\Delta\nu$	2	2, 1	2, 1	2
$\rho \text{ \AA}$	5, 6	14, 5	15, 6	25

Fig. 4.

et  $\gamma/d$  en  $\text{cm}^{-1}/\text{amagat}$  en admettant la validité d'une loi linéaire à basse pression. On voit que le rapport  $\gamma/\Delta\nu$  reste très voisin de 2 conformément aux prévisions théoriques pour les basses pressions <sup>(7)</sup>; nous avons également fait figurer dans le tableau les valeurs en  $\text{\AA}$  des diamètres de chocs optiques  $\rho$  calculés par la formule de Weisskopf <sup>(8)</sup>. Les valeurs de  $\Delta\nu/d$  et  $\gamma/d$  (et par suite de  $\rho$ ), sont plus grandes que pour la raie  $2537 \text{ \AA}$  <sup>(1)</sup>, ce qui correspond à une perturbation plus importante pour le niveau  $^4\text{P}_1$  que pour le niveau  $^3\text{P}_1$ .

(\*) Séance du 22 juillet 1957.

<sup>(1)</sup> Voir par exemple M<sup>me</sup> S. ROBIN et S. ROBIN, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 143.

<sup>(2)</sup> M<sup>me</sup> S. ROBIN et S. ROBIN, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 976.

<sup>(3)</sup> S. ROBIN, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 145; 49, 1951, p. 1.

<sup>(4)</sup> J. ROBIN et B. VODAR, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2330.

<sup>(5)</sup> M<sup>me</sup> S. ROBIN et S. ROBIN, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 411.

(<sup>6</sup>) R. BERGEON et B. VODAR, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 172.

(<sup>7</sup>) H. MARGENAU, *Phys. Rev.*, 48, 1934, p. 755.

(<sup>8</sup>) V. WEISSKOPF, *Phys. Z.*, 34, 1933, p. 1.

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de la corrosion de l'aluminium en milieu alcalin. Effet de la concentration.* Note (\*) de M. HELMY MAKRAM, transmise par M. Eugène Darmais.

Dans une Note précédente (<sup>1</sup>), il a été rendu compte d'une méthode d'étude permettant de déterminer d'une manière quantitative la corrosion effectuée par un liquide sur une plaque d'aluminium.

Cette méthode consiste à étudier l'évolution du potentiel d'une plaque de cuivre recouverte d'une feuille d'aluminium soumise à un milieu d'action corrosive intense (NaOH). L'aluminium passe donc en solution et l'on constate, en suivant son potentiel par rapport à une électrode de référence, que celui-ci augmente. Lorsque tout le métal a disparu, il se fixe au potentiel du cuivre. Le temps nécessaire pour atteindre cette valeur fixe a été appelé : « Durée de corrosion  $D_c$  ».

Dans la présente Note on a étudié, à température constante, la variation de la durée de corrosion en fonction de la concentration de l'électrolyte (NaOH).

Comme dans le travail précédent, l'électrode était formée d'une plaque de cuivre de  $1 \times 8$  cm et de 0,2 mm d'épaisseur, recouverte d'une feuille d'aluminium à 99,5 % d'Al recuit, d'une épaisseur de 5/100<sup>e</sup> de millimètre.

Un dégraissage au trichloréthylène précédait les expériences.

On a étudié systématiquement les concentrations : N, N/2, N/3, N/4, N/10. Les solutions de soude ont été préparées par dissolution d'hydroxyde de sodium (pur pour analyses) dans l'eau bidistillée.

Les courbes potentiel-temps permettent de déterminer la durée de corrosion pour ces concentrations. La fin de cette attaque est représentée par l'abscisse du début de palier des courbes de variation de potentiel. La figure 1 montre la variation, à température constante, de cette durée de corrosion pour les différentes concentrations étudiées.

L'étude des résultats montre que la durée de corrosion varie très sensiblement dans le domaine de concentrations, compris entre N et N/5, comme l'inverse de la concentration (*fig. 2*) et ceci aux différentes températures.

Ce résultat peut facilement s'interpréter en admettant que l'attaque se produit par l'intermédiaire des ions ( $\text{OH}^-$ ) et sous forme d'une réaction du premier ordre : la vitesse d'attaque est alors proportionnelle à l'activité des ions ( $\text{OH}^-$ ).

D'autre part, cette vitesse reste sensiblement constante au cours de l'attaque; le pH de la solution ne subissant qu'une très faible variation. Dans ces conditions, la durée de corrosion est inversement proportionnelle à la vitesse d'attaque, donc à l'activité des ions  $(\text{OH})^-$ . Cette activité est

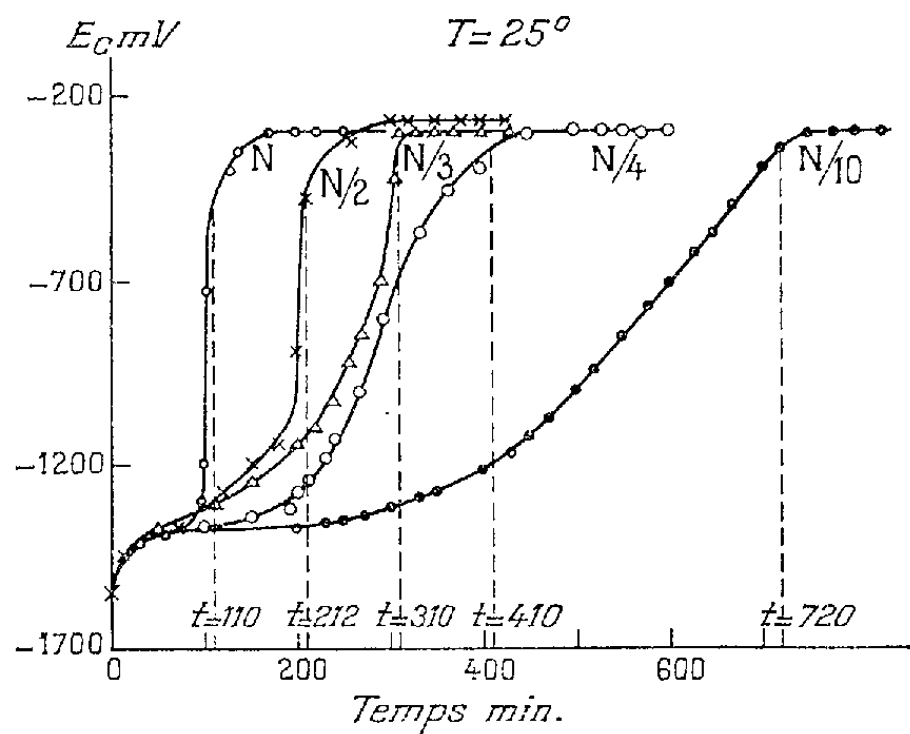


Fig. 1.

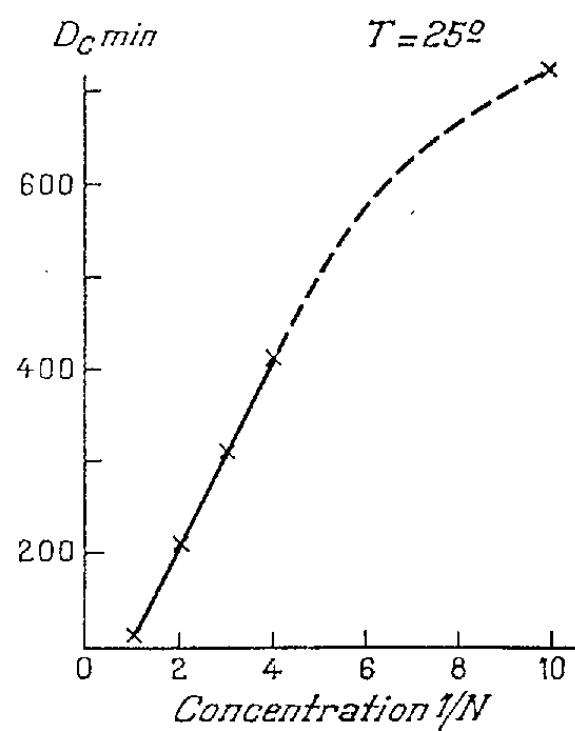


Fig. 2.

elle-même, dans le domaine de concentration étudiée, assez sensiblement proportionnelle à la concentration, donc la durée de corrosion apparaît finalement comme inversement proportionnelle à la concentration.

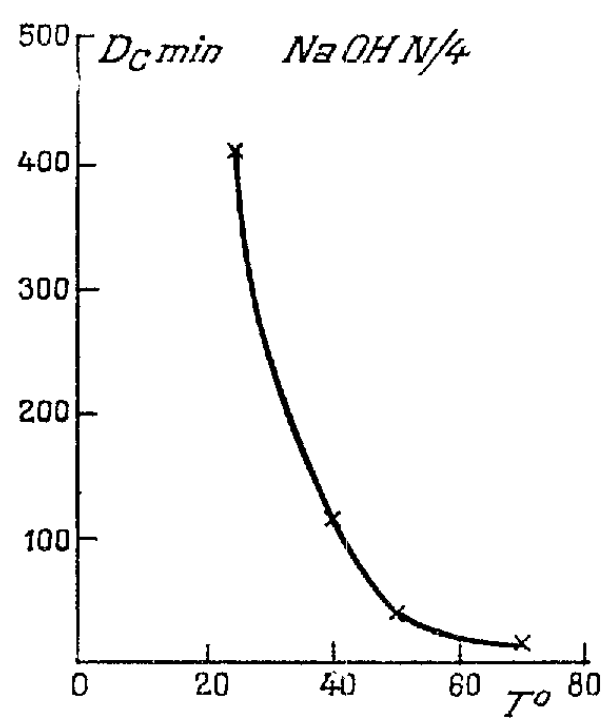


Fig. 3.

Dans le domaine des plus faibles concentrations, le pH varie plus fortement au cours de l'attaque et, par suite, il n'est plus possible de définir une relation aussi simple entre  $D_c$  et la concentration en ions  $(\text{OH})^-$ , la courbe  $D_c$ -concentration s'incurve alors nettement (fig. 2).

La figure 3 donne la variation de la grandeur  $D_c$  en fonction de la température à la concentration  $N/4$ .

*En résumé*, ces premiers résultats montrent l'existence vraisemblable d'une attaque de l'aluminium sous forme d'une réaction du premier ordre par NaOH.

(\*) Séance du 16 septembre 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3153.

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Dynamique des macromolécules en chaînes en solution : viscosité non newtonienne ; relation avec la biréfringence d'écoulement*. Note de M. **ROGER CERF**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Le comportement d'une solution de macromolécules en chaînes dans un champ hydrodynamique a fait l'objet d'études nombreuses à l'aide de techniques diverses (viscosité, biréfringence d'écoulement, ultrasons, etc.), et depuis quelques années on sait interpréter et exploiter les mesures de viscosité effectuées dans des champs suffisamment faibles pour que les configurations des chaînes soient les mêmes que dans la solution au repos.

Des résultats importants, mais partiels, ont été acquis également pour les champs non infiniment petits, lorsque la déformation des configurations se manifeste, mais il n'existe pas de théorie reliant les divers phénomènes qui se présentent alors.

Les efforts que j'ai poursuivis récemment dans cette direction ont permis de fonder de sérieux espoirs sur une théorie qui utilise le modèle à sous-chaînes de Gauss et prend en considération la viscosité interne (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>) : en particulier, j'ai expliqué ainsi, en biréfringence d'écoulement, la proportionnalité du terme de viscosité interne à la masse moléculaire, et montré qu'il devenait possible de comprendre les caractères de la viscosité non newtonienne tels qu'ils résultent des expériences; (on dit que la viscosité est non newtonienne lorsqu'elle dépend du gradient de vitesse de l'écoulement).

J'ai poursuivi les calculs, et, d'après les derniers résultats, il apparaît que la théorie permet effectivement de décrire d'une façon satisfaisante et presque quantitative les phénomènes liés à la déformation d'une macromolécule en chaîne dans un champ d'écoulement.

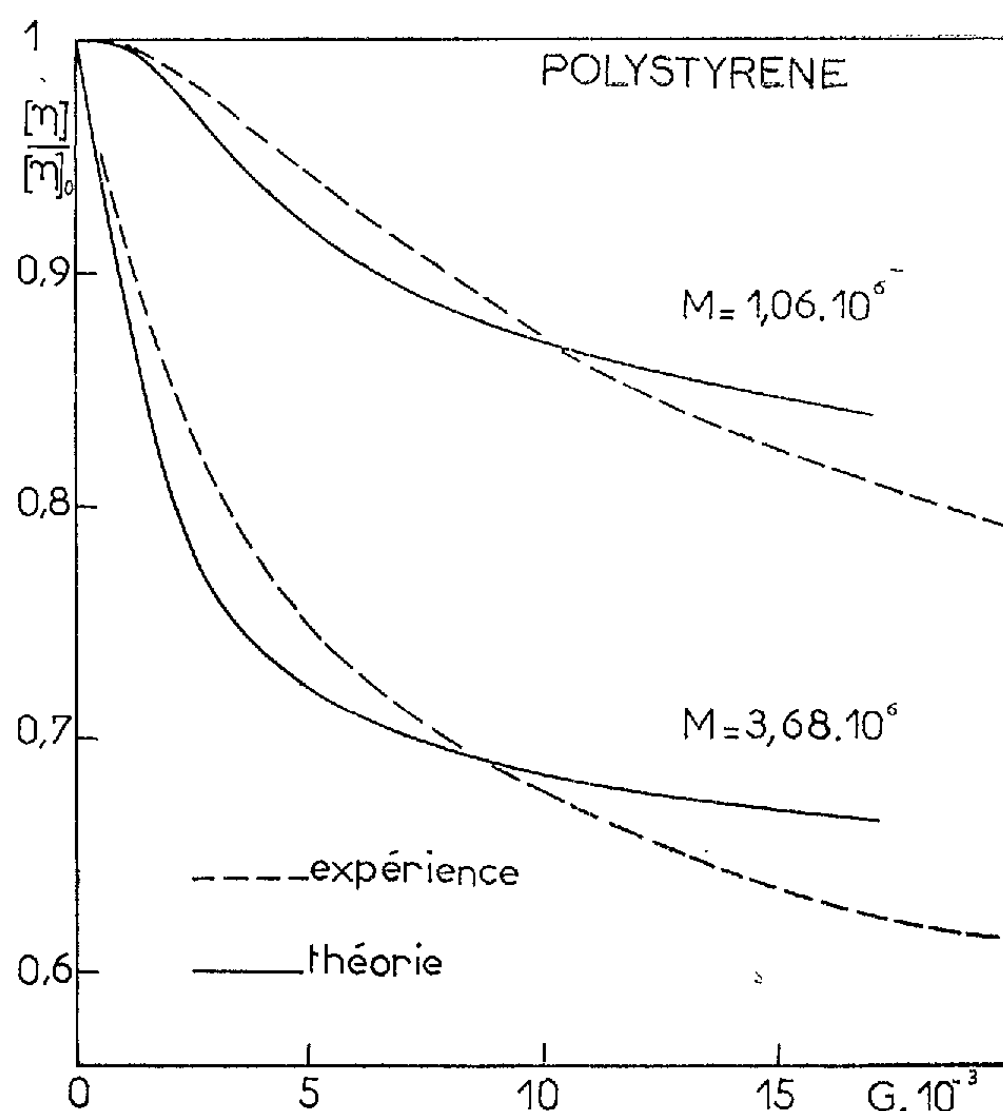
En particulier, j'ai calculé l'effet non newtonien dans le cas où la viscosité interne des molécules est faible, en supposant en outre que la solution est infiniment diluée, que les molécules sont toutes identiques entre elles et que les interactions hydrodynamiques entre les éléments de la chaîne sont fortes; le résultat final, qui est donné ci-dessous, permet de calculer la viscosité

intrinsèque  $[\eta]$  sans l'aide d'aucun paramètre ajustable, et nous allons voir que l'accord avec l'expérience est bon.

1. L'expression de  $[\eta]$  en fonction du gradient de vitesse  $G$  est la suivante

$$(1) \quad \frac{[\eta]}{[\eta]_0} = 1 - \frac{\mathfrak{M} \mathfrak{L}^2 G^2}{3 \pi^2 \sigma^2} \sum_{p=1}^N \frac{1}{p \lambda_p'^2 + \frac{\mathfrak{L}^2 G^2}{3 \pi^2} \left( \frac{\lambda_p'}{\sigma} + \frac{\lambda_p'^2}{12 \pi^2 p} \right)},$$

avec  $\mathfrak{M} = M[\eta]_0 \eta_0 / RT$ ,  $\mathfrak{L}^2 = \bar{r}^2 L^2 / kT$ ,  $\sigma = \sum_{p=1}^N 1/\lambda_p'$ ;  $M$  représente la masse moléculaire,  $[\eta]_0$  la viscosité intrinsèque à gradient nul,  $\eta_0$  la viscosité du solvant,  $T$  la température absolue,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $k$  la constante de Boltzmann,  $\bar{r}^2$  le coefficient de viscosité interne que j'ai défini précédemment <sup>(2)</sup>,  $L^2$  le carré moyen de la distance entre les extrémités de la chaîne; les  $p$  sont les nombres entiers de 1 à  $N$ ,  $N$  étant le nombre de sous-chaînes dans la molécule; les  $\lambda_p'$  sont des coefficients intervenant dans le calcul des interactions hydrodynamiques <sup>(3)</sup>.



Le développement de  $[\eta]$  suivant les puissances de  $G$  ne contient que des éléments de degré pair; le terme en  $G^2$  est identique à celui que j'avais donné antérieurement <sup>(2)</sup>, mais les termes ultérieurs n'ont pas la forme que j'escomptais alors, du fait que les coefficients numériques des termes attendus se trouvent être tous nuls.

Dans le domaine des gradients où la décroissance de  $[\eta]$  est notable

( $G < 20\,000\text{ s}^{-1}$ ), la somme (1) est indépendante de  $N$ . Par ailleurs la quantité  $\mathcal{N}$  est égale à  $B/0,0045$  (<sup>2</sup>), où  $B$  représente le terme de viscosité interne dans  $\text{tg}\alpha$  (biréfringence d'écoulement); on sait qu'on peut obtenir la valeur de  $B$  par des mesures d'angle d'extinction dans des solvants de viscosités différentes (<sup>4</sup>). Les autres grandeurs caractéristiques de la molécule figurant dans l'expression (1),  $M$  et  $[\eta]_0$ , résultent de mesures courantes. Si l'on a préalablement déterminé ces trois grandeurs, l'expression (1) fournit de façon directe  $[\eta]$  en fonction de  $G$ .

2. Nous allons comparer la théorie et l'expérience dans le cas des polystyrènes en nous appuyant sur les résultats des mesures de biréfringence d'écoulement de Leray (<sup>5</sup>). Appliquant la méthode de variation de la viscosité du solvant, Leray a trouvé  $B/M = \text{const.} = 5 \cdot 10^{-11}$ . A l'aide de la relation (1) j'ai alors calculé  $[\eta]$  en fonction de  $G$  en donnant à  $M$  et  $[\eta]_0$  les valeurs indiquées par Čopič (<sup>6</sup>) pour les fractions dont il a mesuré l'effet non newtonien. Sur la figure les courbes théoriques et expérimentales sont comparées pour deux des fractions. Une coïncidence rigoureuse ne devait pas être attendue, car d'une part les conditions strictes de validité de l'expression (1) ne sont pas remplies (viscosité interne du polystyrène un peu trop grande), et d'autre part la théorie, tout en étant valable dans un large domaine de gradients, devient insuffisante lorsque  $G$  s'approche de l'infini.

L'accord observé est donc tout à fait significatif. Ce succès, et d'autres, sur lesquels je donnerai des précisions prochainement, montrent que la théorie est apte à décrire l'essentiel des phénomènes envisagés ici. Il en résulte immédiatement des possibilités accrues pour exploiter les mesures. En particulier, il est possible dès maintenant de déterminer la viscosité interne d'une molécule, à l'aide de la relation (1), à partir d'une seule courbe de viscosité non newtonienne.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 531; 241, 1955, p. 496 et 1458.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1875; 244, 1957, p. 456.

(<sup>3</sup>) B. H. ZIMM, *J. Chem., Phys.*, 24, 1956, p. 269.

(<sup>4</sup>) R. CERF, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 81.

(<sup>5</sup>) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1741.

(<sup>6</sup>) *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 348.

CHIMIE MINÉRALE. — *Séparation de certains éléments des terres rares par voie sèche. Application au samarium et à l'euporium.* Note de M. JEAN-CLAUDE ACHARD, présentée par M. Paul Lebeau.

Les résultats obtenus pour le samarium et l'euporium sont analogues à ceux déjà mentionnés pour l'ytterbium : purification du samarium et de l'euporium, séparation de ceux-ci des autres éléments du groupe des terres rares ; préparation des protoxydes et des métaux correspondants.

L'action du carbone sur les oxydes de terres rares, réalisée sous vide et à haute température, selon le procédé déjà décrit <sup>(1)</sup> permet de séparer le samarium et l'euporium des autres terres rares.

A. *Séparation du samarium et de l'euporium des autres éléments du groupe.*

— L'utilisation de plusieurs étages de condensation (colonne à plateaux en graphite ou en alumine) permet au cours d'une seule opération d'obtenir un fractionnement grossier des produits distillables.

Un mélange brut de terres yttriques contenant du samarium, de l'euporium et de l'ytterbium est traité par le carbone vers 1600° C dans une colonne à trois plateaux de graphite dont les températures s'échelonnent de 1100 à 600° C.

Le dépôt recueilli sur le plateau n° 1 (1100° C environ) est constitué en presque totalité de samarium; et de traces d'euporium, d'ytterbium et de dysprosium.

La majeure partie du produit condensé sur le plateau n° 2 (800° C environ) est constituée de samarium, la proportion d'ytterbium y est notablement plus forte. L'euporium y est à l'état de traces.

Le plateau n° 3 (600° C environ) contient principalement l'ytterbium et une notable proportion d'euporium.

— L'utilisation d'un condenseur à deux étages permet dans le traitement des mélanges titrant environ 1,5 % d'euporium (et 40 % de samarium) d'obtenir l'euporium sous forme de mélanges (Sm—Eu) avec un titre d'euporium supérieur à 10 %.

60 à 80 % du samarium présent dans le mélange initial est recueilli à l'état pur.

— La séparation samarium-néodyme est plus difficile; lorsque la proportion de samarium tombe au-dessous de 10 %, la vitesse de distillation décroît rapidement et le néodyme apparaît dans les produits de condensation, avec un pourcentage pouvant atteindre en fin de séparation 40 à 60 %.

Le pourcentage de samarium dans le résidu fixe, formé par la presque totalité du néodyme, peut être cependant abaissé à moins de 0,5 %.

B. *Purification du samarium.* — Le produit de départ est formé par du samarium contenant environ 0,7 % d'euporium et parfois des traces de gadolinium.

Si la séparation est conduite à température peu élevée par traitements successifs (le condenseur est changé après chacune des périodes de chauffage), elle est lente mais permet d'obtenir 50 % de l'euporium contenu dans le mélange, sous forme de concentré (80 % Eu, 20 % Sm), les toutes premières fractions étant de l'euporium pur.

L'extraction de la totalité de l'euporium entraîne cependant 20 % du samarium de départ.



Si la séparation est conduite à température plus élevée, l'euporium peut être extrait en une seule fois mais le distillat ne contient que 4 à 5 % d'euporium.

Si le gadolinium est présent dans le mélange de départ, il est nécessaire de distiller la majeure partie du samarium pour l'obtenir à l'état pur, le résidu fixe est dans ce cas formé de samarium enrichi en gadolinium.

C. *Purification de l'euporium*. — En raison de la faible proportion de samarium et de gadolinium contenus dans le produit de départ, le contrôle de ces séparations est effectué par émission de rayons X <sup>(2)</sup>.

30 g d'oxydes traités par le carbone (20 %) pendant 4 h, à 1300° C environ fournissent dans le condensat 80 % de l'euporium engagé initialement et dans lequel le samarium et le gadolinium ne sont pas décelés.

D. *Samarium métallique*. — Les produits condensés au cours des opérations décrites au chapitre B, sont constitués par 1 à 2 % de carbone libre, du protoxyde SmO identifié par son diagramme de Debye <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup> et du samarium métallique en proportions variables.

Un nouveau traitement de ces produits sous une pression inférieure à  $10^{-4}$  mm Hg sans addition de réducteur vers 1300-1400° C fournit du samarium métallique contenant des traces de protoxyde SmO <sup>(3)</sup>.

E. *Euporium métallique*. — Les produits condensés au cours des opérations décrites au chapitre C sont constitués par : environ 1 % de carbone; du protoxyde EuO identifié par son diagramme de Debye <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup> et de l'euporium métallique dont la proportion peut atteindre 80 %.

Une nouvelle distillation sous vide des produits précédents, vers 1200° C, donne de l'euporium métallique dont le diagramme de Debye présente outre les raies de l'euporium, les raies principales, très affaiblies, de son protoxyde <sup>(3)</sup>.

<sup>(1)</sup> J.-C. ACHARD, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3059.

<sup>(2)</sup> J. BLANDIN et J. ROSE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2497.

<sup>(3)</sup> Les études radiocristallographiques ont été effectuées par le Laboratoire de Radiocristallographie appliquée du C. N. R. S. à Bellevue.

<sup>(4)</sup> ELLINGER, ZACHARIASEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5650.

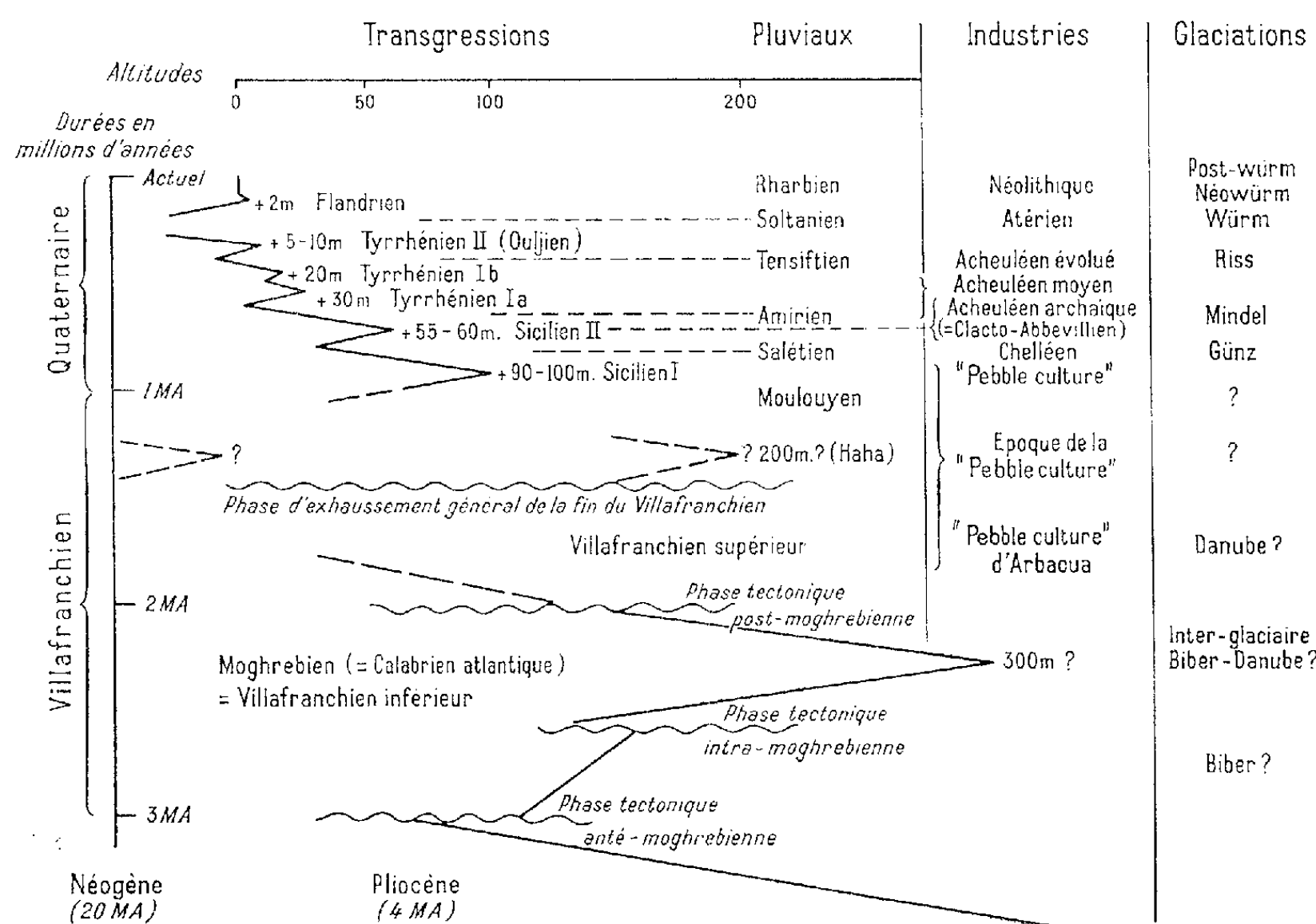
<sup>(5)</sup> EICK, BAENZIGER et EYRING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5147.

GÉOLOGIE. — *Essai de corrélation entre les cycles marins et continentaux du Pléistocène au Maroc*. Note de M. GEORGES CHOUBERT, transmise par M. Paul Fallot.

En 1953, j'avais exposé l'hypothèse de l'alternance de cycles de sédimentation continentale (pluviaux) et de cycles de sédimentation marine (interpluviaux) au cours du Quaternaire <sup>(1)</sup>. Elle fut rapidement adoptée

par la plupart des géologues et géographes travaillant au Maroc et, en 1956, nous avons pu établir une classification locale des formations continentales quaternaires <sup>(2)</sup>. Dans ses dernières notes M. Gigout (seul ou en collaboration) développe mes idées et leur apporte des précisions nouvelles <sup>(3)</sup>.

Cependant quand il s'agit d'établir des corrélations entre les cycles marins et continentaux successifs, j'obtiens d'autres résultats que ceux de M. Gigout. A mon sens, actuellement, la seule base de comparaison



chronologique au cours du Quaternaire est l'évolution des industries lithiques, dont les étapes sont déjà suffisamment connues. Les phases climatiques que nous nous efforçons de distinguer au Quaternaire sont trop courtes pour qu'on puisse les caractériser par des changements de faunes marines ou de Mammifères. De même, les arguments altimétriques ne présentent pas de garanties suffisantes.

La figure ci-dessus représente, mieux qu'une description, la corrélation imposée par la chronologie des industries lithiques.

Cependant ce chronomètre incomparable n'est utilisable que depuis le Salétien, pluvial caractérisé par l'apparition et l'évolution du Chelléen <sup>(4)</sup>. Il est précédé par l'époque de la « Pebble Culture » qui débute déjà au Villafranchien supérieur <sup>(5)</sup>. La durée de cette époque est du même ordre que

celle qui sépare le Chelléen (Salétien) de nos jours. En effet, en passant du Quaternaire au Villafranchien on change d'échelle de temps : on passe de la « géologie du Quaternaire » à la géologie tout court. Cette période qui sépare le Quaternaire daté par les industries et le Villafranchien, est encore assez mal connue et donne lieu à des controverses variées. On peut à mon sens la subdiviser en trois parties :

1. *Transgression de la mer de + 90-100 m* correspondant à l'interpluvial anté-günzien (Région de Casablanca, Cap Cantin). — Attribuée jusqu'à présent au Sicilien, elle a été récemment appelée à tort Calabrien, parallélisée avec le Villafranchien supérieur et comparée au golfe calabrien d'Arzew <sup>(6)</sup>. Or, d'une part, le Calabrien italien fait suite (sauf à Monte Mario) en continuité de sédimentation au Pliocène et date donc du Villafranchien inférieur; d'autre part, le Calabrien d'Oran-Arzew appartient par sa faune (*Libytherium*, *Stylohipparion libycum*, décrits par A. Pomel en 1878) également au Villafranchien inférieur. Rien ne motive donc l'attribution de ce premier terme de l'époque de la « Pebble Culture » à un autre étage que le Sicilien I.

2. *Pluvial moulouyen*, interrompant la grande phase de creusement séparant le Villafranchien du Quaternaire proprement dit. Ses vestiges commencent à être connus dans tout le Maroc : c'est la « 5<sup>e</sup> terrasse » ou terrasse de 150 m, le « reg le plus ancien » du Sud ou encore le « Villafranchien récent ».

3. Intervalle de temps séparant le Moulouyen du Villafranchien supérieur et correspondant à une *phase d'érosion intense* (interpluvial probable). La répétition cyclique des phénomènes quaternaires implique l'existence d'une transgression marine pendant cette période. Elle n'est pas encore connue sur les côtes marocaines. Il existe bien une surface d'abrasion vers + 200 m, rasant les dunes villafranchiennes consolidées des Haha (renseignement oral de R. Ambroggi), mais aucun dépôt marin n'y est conservé. Il n'est pas impossible que faisant suite à la grande régression villafranchienne, cette avancée transgressive soit restée au large des côtes actuelles; d'autant plus que la grande phase d'exhaussement de la fin du Villafranchien en est sensiblement contemporaine.

Le grand pluvial du Villafranchien supérieur est déjà bien connu. Il lui correspond une formation rouge dont la puissance peut dépasser 100 m. Caractérisée par *Elephas* aff. *meridionalis* et de la « Pebble Culture », elle pourrait être contemporaine de la grande glaciation du Danube <sup>(7)</sup>.

Enfin le Villafranchien inférieur est représenté au Maroc atlantique par la transgression moghrebienne <sup>(8)</sup> caractérisée par *Anancus osiris*, *Elephas africanavus* et *Stylohipparion libycum*. Par son âge elle correspond exactement au Calabrien italien et au golfe calabrien d'Arzew.

Le Moghrebien débute localement par des lumachelles et mollasses

à ciment de vase rose (faciès Jorf el Yhoudi) qui semblent refléter un climat pluvial sur le continent. On est conduit à le paralléliser avec le refroidissement calabrien de la Méditerranée, provoqué vraisemblablement par la glaciation de la Biber <sup>(1)</sup>. Le maximum transgressif de cet étage pourrait alors représenter l'interglaciaire Biber-Danube. Il traduirait le réchauffement « émilien » de la Méditerranée.

(1) G. CHOUBERT, *Actes IV<sup>e</sup> Congrès I. N. Q. U. A.*, 1953, p. 576-590.

(2) G. CHOUBERT, F. JOLY, M. GIGOUT, J. MARÇAIS, J. MARGAT et R. RAYNAL, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 504.

(3) M. GIGOUT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2404; M. GIGOUT et R. RAYNAL, *Ibid.*, p. 2528.

(4) G. CHOUBERT et J. ROCHE, *Publ. Serv. Antiquités Maroc*, 1955 (sous presse).

(5) C. ARAMBOURG, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1949, p. 120; P. BIBERSON, G. CHOUBERT, A. FAURE-MURET et G. LECOINTRE, *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 938.

(6) M. GIGOUT et Y. GOURINARD, *Actes IV<sup>e</sup> Congrès I. N. Q. U. A.*, 1953, p. 593-599.

(7) I. SCHAEFFER, *Actes IV<sup>e</sup> Congrès I. N. Q. U. A.*, 1953, p. 910-914.

(8) G. CHOUBERT et R. AMBROGGI, *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 117, 1953, p. 5-53.

GÉOLOGIE. — *Découverte d'un gisement de Mammifères villafranchiens dans le Sud-Tunisien*. Note (\*) de M. **ROGER COQUE**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Un gisement de Mammifères villafranchiens trouvé dans le Sud-Tunisien permet de préciser la stratigraphie du complexe mio-pliocène. Il autorise à proposer une révision des idées récemment émises sur l'orogénie de l'Atlas méridional en Tunisie.

La réfection d'une source du Nefzaoua (Sud-Tunisien) a révélé l'existence d'un travertin ossifère d'un grand intérêt. L'Aïn Brimba se situe au Nord de la petite oasis de Mansourah, dans le piedmont du revers de la cuesta turonienne du djebel Tebaga (carte de Kebili au 1/100 000<sup>e</sup>). Elle appartient à un alignement de sources importantes qui jalonnent une faille d'une cinquantaine de mètres de rejet.

La coupe du gisement présente la succession suivante, de haut en bas :

— Quaternaire de source : sables fins, lités, avec minces lentilles de graviers à Mélanies, en ravinement sur les formations sous-jacentes (5 à 6 m);

— Argiles rouge brique, gypseuses (0,20 m);

— Travertin rose à ossements (0,60 m);

— Argiles rouge brique, gypseuses.

L'ensemble repose sur les sables et les argiles du Mio-Pliocène, que l'on voit affleurer dans les oueds les plus profonds de la région.

L'horizon fossilifère est au niveau des captages actuels. Sortis de l'eau, les blocs de travertin durcissent rapidement à l'air. Ils contiennent quelques

dragées de quartz analogues à celles des sables pontiens, des sables et des éléments argileux. Leur richesse en restes de Mammifères est remarquable. Deux éclats de silex très vernissés ont également été trouvés.

Les dents extraites du travertin ont été examinées par le Professeur C. Arambourg, qui a identifié :

- un grand Sivathériné (*Libytherium* ?);
- deux Équidés : genres *Equus* et *Stylohipparion*;
- un Mastodonte (ou *Stegodon* ?);
- plusieurs Antilopes.

Cette faune est caractéristique du Villafranchien inférieur. L'abondance des fossiles, des dents en particulier, permet d'espérer des résultats intéressants d'une exploitation systématique du gisement.

Les conséquences de la découverte sont importantes. Elles précisent la position stratigraphique du complexe désigné comme Mio-Pliocène sur les cartes géologiques. Jusqu'alors, seuls les sables de base étaient bien datés par la faune pontienne trouvée dans le Djerid (Nefta, El Oudiane, El Hamma), et dans le Nefzaoua (Negga) <sup>(1)</sup>. Désormais, le travertin de l'Aïn Brimba permet d'attribuer les faciès terminaux au Villafranchien.

C'est à cette période qu'on devra rapporter les lumachelles et les cailloutis à *Cardium* qui correspondent à la première phase lagunaire des grands chotts. L'absence de coupes n'a pas permis d'observer un passage latéral à la formation fossilifère. Mais les circonstances sont en sa faveur. A l'Aïn Brimba on a effectivement trouvé des blocs de lumachelle dans les déblais provenant du dérochement des émergences. Dans certains oueds voisins, on repère des affleurements de cailloutis consolidés caractéristiques des formations littorales de la lagune, au niveau du travertin ossifère de la source. Dans le Djerid, ces mêmes cailloutis, où les *Cardium* pullulent par endroits, se placent à la base des puissants conglomérats qui terminent la sédimentation mio-pliocène.

La convergence de ces faits autorise à situer l'ennoyage des chotts au début du Villafranchien. Cette hypothèse ne ferait que préciser, grâce aux documents paléontologiques, la datation déjà proposée à la suite d'observations stratigraphiques et géomorphologiques dans la région <sup>(2)</sup>.

Comme le laissaient déjà pressentir les résultats de ces observations, il faudrait alors réviser les idées récemment émises sur la tectonique du Sud-Tunisien <sup>(3)</sup>. La dernière phase de plissement de l'Atlas méridional ne serait pas acheuléo-moustérienne mais villafranchienne. L'apparition brusque des conglomérats, au-dessus des argiles rouges du mio-pliocène, dans le Djerid, signalerait une intensification du démantèlement des plis liée à l'accentuation de l'effort orogénique. Du fait de leur « coffrage », ces conglomérats eux-mêmes ont été vigoureusement redressés, principalement sur les flancs Sud. Par contre, dans le Nefzaoua incorporé à la

bordure septentrionale de la plate-forme saharienne stable, le cycle sédimentaire mio-pliocène se termine par un Villafranchien subhorizontal, peu épais et moins grossier.

La riche faune villafranchienne fréquentait donc l'Aïn Brimba, sise sur la rive saharienne de la lagune, alors que de puissants épandages commençaient à déverser, sur la rive opposée, un abondant matériel provenant de la destruction des anticlinaux déjà en voie de surrection à l'amont. Le plissement de l'Atlas méridional devait se poursuivre et s'intensifier pendant tout le Villafranchien englobant au fur et à mesure les matériaux déposés dans les piedmonts.

(\*) Séance du 9 septembre 1957.

(<sup>1</sup>) *Monographies du XIX<sup>e</sup> Congrès Int. Géol.*, Alger, 1952; CH. DOMERGUE, ÉT. DUMON, A. F. DE LAPPARENT et P. LOSSEL, *Sud et Extrême-Sud Tunisien*, p. 26-27; G. CASTANY, R. DEGALLIER et CH. DOMERGUE, *Les grands problèmes d'hydrogéologie de la Tunisie*, p. 107,

(<sup>2</sup>) R. COQUE, *Bulletin Assoc. Géogr. Fr.*, novembre-décembre 1955; G. CASTANY et R. COQUE, *C. R. som. Soc. Géol. Fr.*, n° 12, 1956, p. 219-221; R. COQUE, *Congrès Int. Géogr. Rio-de-Janeiro*, 1956 (sous presse).

(<sup>3</sup>) G. CASTANY, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 1955.

(Institut des Hautes-Études de Tunis.)

RADIOGÉOLOGIE. — *Remarques sur la teneur en uranium des eaux des Vosges méridionales.* Note (\*) de M. **GEORGES JURAIN**, présentée par M. René Perrin.

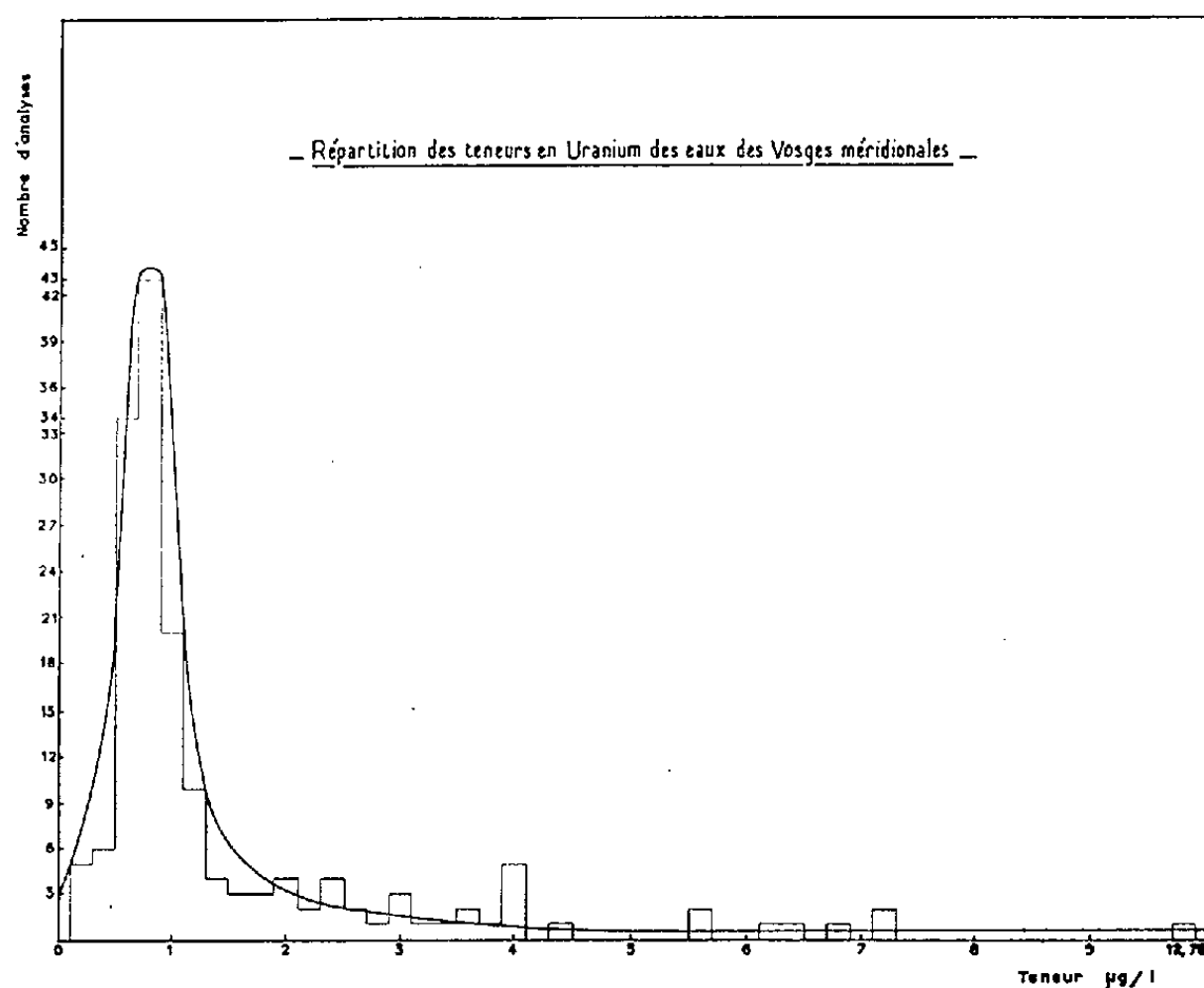
Exposé de résultats obtenus au cours du dosage de l'uranium dans les eaux des Vosges méridionales. L'auteur expose quelques cas particulièrement intéressants. Il semble qu'aucun rapport direct n'existe entre la teneur en uranium et la teneur en radon des eaux étudiées.

Dans le cadre d'un travail de recherche entrepris dans les Vosges méridionales, nous avons été conduit à étudier les teneurs en uranium des eaux froides ou thermales. L'aire étudiée représente grossièrement un quadrilatère ayant pour sommets les points 890-343, 890-325, 912-343, 912-345 Lambert. En outre, des échantillons provenant d'une autre aire délimitée pour des travaux ultérieurs ont été adjoints à ce présent travail.

Le dosage de l'uranium a été fait suivant une méthode déjà signalée, utilisant la concentration par évaporation ou échange d'ions, suivie d'une séparation des ions gênants, et du dosage fluorimétrique (<sup>1</sup>). Le pH des eaux a été mesuré sur le lieu de prélèvement par un test colorimétrique; les eaux froides sont toujours acides : le pH varie de 5,5 à 6,5 tandis que les eaux thermales ont un pH alcalin variant de 7,2 à 7,8.

Bien que tous les échantillons prélevés dans les cours d'eaux, les sources

et aux griffons des sources thermales n'aient pas encore été tous analysés, les 170 résultats déjà acquis ont permis de tracer la courbe de répartition des teneurs présentée ci-joint.



*Analyse des faits.* — 1. Cette courbe est caractéristique d'une distribution lognormale. Elle montre un maximum qui se situe à une teneur de  $0,8 \mu\text{g/l}$ . Ceci indique qu'au-delà de la teneur triple :  $2,4 \mu\text{g}$  les teneurs pourront être considérées comme correspondant à des conditions génétiques différentes. Pratiquement, presque toutes les eaux froides analysées ont donné des résultats voisins des nombres cités.

2. Aux environs de  $4 \mu\text{g}$  se groupent les résultats d'un certain nombre d'analyses qui, fait remarquable, correspondent aux teneurs en uranium d'eaux thermales. Celles de Luxeuil (Haute-Saône) se rencontrent ici, ainsi que la source chaude du Reherrey (Vosges). Quelques eaux froides se rencontrent également ici.

3. Les teneurs en uranium des eaux thermales de Bains-les-Bains : en moyenne  $7 \mu\text{g/l}$  et d'une eau froide prélevée dans le travers-banc inférieur de l'ancienne mine de Château-Lambert (prélèvement effectué dans des conditions défavorables : pluies permanentes d'une durée exceptionnellement longue) sont particulièrement élevées et correspondent à des conditions de gisement étudiées par ailleurs.

*Examen des cas particuliers.* — On connaît le nombre impressionnant de mesures faites à l'électroscope depuis 1900 jusqu'à 1938 pour mesurer la « radioactivité » des eaux, et l'on connaît les teneurs en radon d'un

certain nombre des sources étudiées. Dans le tableau suivant, nous résumons les données relatives aux eaux étudiées dans la région des Vosges <sup>(2)</sup> :

	Rn (m $\mu$ C/l).	U ( $\mu$ g/l).
<i>Luxeuil (Haute-Saône).</i>		
Martin.....	6,3	3,9 $\pm$ 0,4
Hygie.....	9,2	4,3 $\pm$ 0,4
Bursaux.....	1,1	4,06 $\pm$ 0,4
Bénédictins.....	1,13	4 $\pm$ 0,4
Capucins.....	2,10	2,62 $\pm$ 0,2
Siliceuse.....	9,50	3,66 $\pm$ 0,3
<i>Plombières (Vosges).</i>		
Capucins.....	13,5	2,4 $\pm$ 0,2
Dames.....	11,47-13,84	3,5 $\pm$ 0,3
Vauquelin.....	9,3 - 9,6	0,71 $\pm$ 0,07
Collecteur Romain.....	8,7 - 10,3	2,5 $\pm$ 0,02
Robinet Romain.....	8,8 - 9,5	0,71 $\pm$ 0,07
Arcades.....	6,75-10,3	0,75 $\pm$ 0,06
<i>Bains-les-Bains (Vosges).</i>		
Casquin.....	10,6	7,68 $\pm$ 0,7
Féconde.....	13,9	7,6 $\pm$ 0,7
Robinet de Fer.....	7,5	5,56 $\pm$ 0,5
Artéria.....	5,5	7,2 $\pm$ 0,7
Promenade.....	7,2	4,4 $\pm$ 0,4
Parc.....	13,8	6,76 $\pm$ 0,7
<i>Ballon d'Alsace (Vosges).</i>		
Source de la Savoureuse.....	63,51	0,35 $\pm$ 0,03

L'examen de ce tableau montre qu'il n'existe qu'une liaison très lâche entre la teneur en uranium et l'activité due au radon. Les cas de Bains-les-Bains et du Ballon d'Alsace (altitude de la source, 1200 m; altitude du sommet, 1250 m) sont particulièrement suggestifs. Pour le premier, les teneurs sont de l'ordre de 7  $\mu$ g d'uranium par litre et la teneur en radon ne dépasse pas 14 m $\mu$ C/l, tandis que le second révèle une teneur d'uranium de 0,35  $\pm$  0,03  $\mu$ g/l, alors que son activité est de 63,51 m $\mu$ C/l <sup>(3)</sup>. (Lorsque la sonde d'un compteur  $\beta + \gamma$  est plongée dans l'eau, elle « bloque » le compteur.)

Il paraît intéressant de comparer ces données à celles de la source de la Montagne à Chateldon (Puy-de-Dôme). La teneur en uranium en est de 6  $\mu$ g/l (M. Coulomb, analyste C.E.A.) et la teneur en radon 105,75 m $\mu$ C/l <sup>(4)</sup>.

*Conclusion.* — L'exposé de ces premiers résultats, assez nombreux pour avoir une signification statistique, démontre l'intérêt du dosage de l'uranium dans les eaux.



La mesure de la teneur en radon de celles-ci, presque uniquement envisagée jusqu'à ce jour en raison de l'emploi médical des eaux radioactives, n'apporte sur le plan radiogéologique que des renseignements exploitables seulement si l'on tient compte de la durée de vie courte de ce gaz (période : 3 285 jours); qui plus est, les données issues de ces mesures semblent souvent indépendantes de la teneur en uranium dans les eaux.

(\*) Séance du 16 septembre 1957.

(<sup>1</sup>) G. JURAIN, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1482.

(<sup>2</sup>) R. DELABY, G. CHARBONAT et M. JANOT, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 1434; A. LÉPAPE, *Ann. Inst. Hydrologie et de Climatologie*, 2, 1924, p. 44-60.

(<sup>3</sup>) La teneur élevée en radon des sources de fracture, situées très près de la crête topographique et une altitude élevée a déjà été signalée en Algérie : M. ROUBAULT, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 100.

(<sup>4</sup>) CH. JACQUET, *Bull. Inst. et Obs. Phys. du Globe du Puy-de-Dôme*, 1, 1919.

#### GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Les mares du Sud-Est de Sjaelland (Danemark).*

Note (\*) de M. ANDRÉ CAILLEUX, présentée par M. Jean Piveteau.

Aux Pays-Bas (<sup>1</sup>), en Belgique (<sup>2</sup>), aux environs de Paris (<sup>3</sup>) et de Bordeaux (<sup>4</sup>) ont été signalées, depuis peu, à la surface des terres, de petites cuvettes, souvent remplies d'eau, et qui marquent peut-être l'emplacement d'anciennes paises ou pingos, loupes de glace qui se seraient formées dans le sol lors de la dernière période glaciaire : la loupe se gonflant, le sol qui la recouvrait fut entraîné à l'entour par solifluxion ou par ruissellement; quand le climat se radoucit, la glace fondit, et à sa place il reste aujourd'hui une cuvette.

Un survol du Danemark m'ayant montré des mares analogues dans l'île de Sjaelland, j'en ai fait l'étude au sol. Sur presque toute l'étendue de la feuille Store Heddinge au 1/40 000<sup>e</sup>, elles sont figurées à raison de 1 à 16 au kilomètre carré, la moyenne étant de 5 à 6. Les 33 mares et cuvettes que j'ai étudiées, à l'Ouest de Haarlev et au Sud de Køge, présentent les caractères suivants :

	Min.	Méd.	Max.
Longueur } mesurées au niveau			
Largeur } du plateau (en m)...	10	20	35
	6	15	25
Profondeur (en m) :			
(z plateau — z plan d'eau)....	0,3	1,0	2,5
Pentes du bord (en degrés sexagésimaux).....	5	50	60

41 % des cuvettes sont rondes ou ovales, 59 % ont des côtés un peu rectilignes, mais des angles émoussés; parmi celles-ci, le contour général

se rapproche d'un trapèze (22 % des cas), d'un rectangle (7 %) ou d'un triangle (15 %). Les pentes des bords sont fortes, plus de 40° dans 75 % des cas. Les pentes faibles, 5 à 10°, sont surtout le fait de dépressions sèches, anciennes mares estompées par l'Homme, et aujourd'hui traversées par les champs; ces dépressions estompées sont toujours rondes ou ovales.

Le 28 avril 1957, 88 % des cuvettes étaient remplies d'eau, 30 % montraient quelques empreintes de pas de bestiaux, 6 % portaient ou avaient porté une pompe, 85 % étaient dans des champs, 15 % dans des prés, 73 % étaient bordées de quelques arbres (saules, frênes, etc.).

Ces mares ne paraissent pas avoir retenu l'attention des auteurs récents, qui signalent seulement dans la région quelques lacs glaciaires (sölle) et des marnières<sup>(5)</sup>. Des 33 mares observées, aucune ne m'a montré de marne. Toutes, sans exception, sont entaillées dans l'argile morainique à rares blocs, datant de la dernière glaciation, postérieure au stade F des géologues danois. Cette argile, à consistance de limon, ne renferme ici, pas de morceaux de craie, ou moins de 1 %<sub>100</sub>. Sa teneur en calcaire, mesurée dans une mare de Haarlev, est de 18 %, à peine supérieure à celle du sol (7 % à Roskilde); elle n'aurait pu fournir qu'un mauvais amendement, alors que la craie, qui forme le sous-sol de la région, en fournit un bien meilleur, avec 90 à 99 % de calcaire. Effectivement, c'est la craie que j'ai vu utiliser comme amendement dans la région.

Dans les mares, l'argile est trop impure pour avoir pu servir directement de terre à brique. 77 % des mares sont au beau milieu des champs ou des prés, sans voie d'accès, et les pentes des bords, dépassant 40°, empêcheraient toute sortie de tombereau : les mares sont naturelles. Leur forme régulière, leurs faibles dimensions et profondeur les opposent aux carrières de craie et de calcaire des environs. Loin d'avoir été creusées par l'Homme, elles le gênent dans ses cultures, et il les supprime soit en les arasant, soit en les remblayant (40 % des cas). Dans 10 % des mares, la façon culturale provoque par places une saillie de 20 cm au-dessus de la plaine d'alentour. Une bonne part des contours rectilignes s'explique par l'action de l'Homme, la ligne droite facilitant le labour; mais une autre part est peut-être originelle, comme dans certains laquets périglaciaires d'Amérique du Nord.

Le creusement des mares étant naturel, à quel genre d'action l'attribuer ? On ne peut songer à des dolines ni à d'autres phénomènes karstiques, car les falaises verticales, à l'Est de la presqu'île, sur 15 km de long, n'en présentent pas trace, et montrent au contraire « la structure régulière du sous-sol préquaternaire »<sup>(6)</sup>. De même, dans l'île de Moen voisine, les dépressions fermées ne seraient pas dues à la dissolution<sup>(6)</sup>. Par ailleurs, sur Sjaelland, les dépressions fermées glaciaires sont fréquentes, et beaucoup paraissent dues à la fonte de culots de glace morte de glacier<sup>(5)</sup>, autrement dit sont des sölles; mais elles se distinguent des petites mares

par leur taille bien plus grande (100 à 500 m), par leurs pentes plus faibles (0 à 10°) et par le fait que des mares y sont entaillées. Reste, pour les mares, l'hypothèse d'anciennes pingos, ou loupes de glace au sol. Elle seule paraît pouvoir expliquer la remarquable analogie de formes entre les mares ou lacs de régions par ailleurs aussi différentes que le Bordelais, la Brie, l'Ardenne belge, les Pays-Bas et le Danemark.

S'il en est bien ainsi, les mares danoises viendraient s'ajouter aux autres actions périglaciaires déjà signalées dans les îles danoises <sup>(7)</sup> et aux belles cryoturbations récemment découvertes non loin de là, en Scanie <sup>(8)</sup>. Enfin elles apportent dans l'étude du périglaciaire, un élément de datation précieux; elles sont ici postérieures au stade F, ou Daniglacial, dont elles recoupent la moraine de fond, donc à l'an 11 000 av. J. C. <sup>(9)</sup>. Et je n'en ai pas trouvé trace en Suède moyenne, aux environs de Stockholm et d'Upsala, d'où le glacier s'est retiré aux environs de — 7 000; le climat était alors devenu doux, et leur formation avait cessé.

(\*) Séance du 19 août 1957.

(1) G. C. MAARLEVELD et J. C. VAN DEN TOORN, *Kon. Ned. Aardr. Gen.*, 72, n° 4, 1955.

(2) A. PISSART, *Ann. Soc. Géol. Belg.*, 79, 1955-1956, p. 119-131.

(3) A. CAILLEUX, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1912.

(4) M. BOYÉ, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1058.

(5) V. MILTHERS, *Dansk. Geol. Unders.*, Kortbladene Faxe og Stevnsklint, 1908, p. 3, 270 et 275; V. NORDMANN et coll., *Dansk. Geol. Unders.*, 5, 4, 1928, p. 167 et 199 sq.

(6) *Dansk. Geol. Unders.*, 5, 5, 1928, Livret-guide, p. 4, 18 et 19.

(7) A. CAILLEUX, *Mém. Soc. Géol. Fr.*, n. s., 21, 46, 1942, p. 72, 83 et 86.

(8) GUNNAR JOHNSON, *Glacialmorfologiska studier i södra Sverige*, Lund, 1956.

(9) ERBA DE GEER, *Geol. För. För.*, 79, 1, 1957, p. 93-100.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nutrition azotée de Colletotrichum oligochætum* Cav. Note de M. ANDRÉ TOUZÉ, présentée par M. Raoul Combes.

Pour l'édification de son mycélium, *Colletotrichum oligochætum* peut emprunter l'azote à des substances très variées telles que les sels ammoniacaux, les amides, l'acide urique, les uréides, etc. En particulier, le développement du champignon sur l'acide uroxanique nous a permis de préciser le mécanisme de l'utilisation de cet uréide.

*Colletotrichum oligochætum* et *Colletotrichum lindemuthianum* sont les agents des anthracnoses du melon et du haricot, maladies parasitaires très répandues dans la région du Sud-Ouest. Nous nous sommes proposé, afin d'essayer de dégager les relations physiologiques entre l'hôte et le parasite, d'étudier parallèlement le métabolisme de ces deux champignons imparfaits. Dans cette Note, nous n'envisagerons que la nutrition azotée de *Colletotrichum oligochætum* <sup>(1)</sup>.

Les cultures ont été effectuées à l'étuve à 25° sur un milieu de base renfermant par litre : glucose, 20 g;  $\text{PO}_4\text{KH}_2$ , 2 g;  $\text{SO}_4\text{Mg}$ , 7  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 g;  $\text{Fe}^{+++}$ , 0,2 mg;  $\text{Zn}^{++}$ , 0,2 mg;  $\text{Mn}^{+++}$ , 0,1 mg; thiamine, 100  $\mu\text{g}$ ; biotine, 5  $\mu\text{g}$ . Les composés azotés, ajoutés à ce milieu, apportaient uniformément 0,42 g d'azote par litre. Dans le cas où ces composés, trop fragiles, risquaient d'être altérés par passage à l'autoclave, nous avons opéré de la façon suivante : la substance azotée, préalablement pesée, était exposée aux ultraviolets pendant 1 h et ajoutée aseptiquement au milieu de base autoclavé 15 mn à 115-120°. Cette méthode nous a donné d'excellents résultats, le nombre des infections a été très limité.

Afin de dégager le mécanisme d'utilisation des substances azotées, nous avons cherché à mettre en évidence les enzymes pouvant intervenir dans leur dégradation. Pour cela, les mycéliums, récoltés après des temps de culture variables, lavés dix fois à l'eau distillée, essorés sur entonnoir en verre fritté G4, étaient séchés sous vide en présence de chlorure de calcium, puis pulvérisés au broyeur Dangoumaud.

*Azote ammoniacal.* — *C. oligochætum* a la possibilité d'édifier son mycélium à partir des sels d'ammonium (nitrate, tartrate) comme seules sources d'azote.

*Azote amidé.* — L'azote amidé : urée, asparagine, glutamine, est utilisé par *C. oligochætum* après transformation préalable en ammoniacque; en effet, à partir des mycéliums obtenus sur ces différents composés, nous avons pu mettre en évidence les enzymes, uréase, asparaginase, glutaminase, qui dégradent les amides correspondantes en libérant l'azote ammoniacal.

*Azote uréidique.* — L'allantoïne, l'acide allantoïque, l'acide uroxyanique sont de bonnes sources d'azote pour *C. oligochætum*.

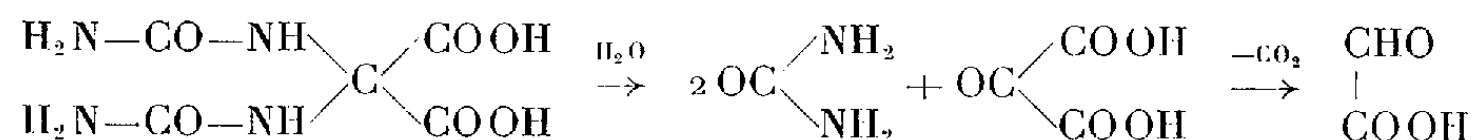
L'étude des propriétés enzymatiques du mycélium obtenu sur allantoïne montre qu'il renferme de l'allantoïnase, de l'allantoïcase, de l'uréase; avant d'entrer dans le cycle des synthèses, l'allantoïne est donc dégradée jusqu'au stade de l'ammoniacque. Par contre, les dérivés méthylés de l'allantoïne : homoallantoïne, 3-méthylallantoïne, ne permettent plus le développement du champignon. Il faut admettre que ce dernier est incapable de synthétiser l'enzyme nécessaire à la dégradation de ces substances. Comme l'a montré A. Brunel <sup>(2)</sup>, l'utilisation de l'azote organique présente une certaine spécificité quant à la structure de la substance introduite dans le milieu de culture.

L'acide allantoïque est très bien assimilé; le mycélium présente les enzymes allantoïcase et uréase; mais on ne peut affirmer que l'utilisation de cet uréide se fait uniquement par voie enzymatique, car en milieu acide (le pH du milieu de culture se situe vers pH 6,2), ce composé se scinde partiellement en urée et acide glyoxylique.

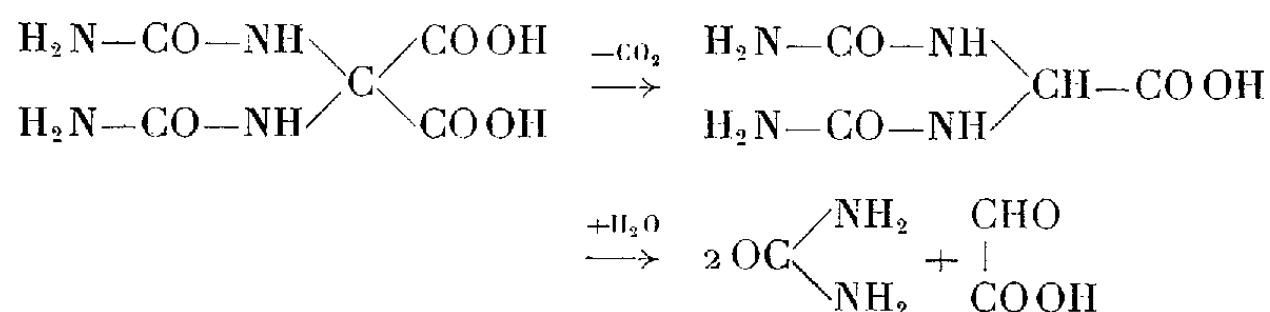
Enfin, l'acide uroxanique, ajouté au milieu de base sous forme d'uroxanate de potassium, permet un très bon développement du mycélium.

Selon A. Brunel <sup>(2)</sup>, la dégradation de l'acide uroxanique peut s'effectuer de deux façons différentes qui aboutissent toutes deux à l'acide glyoxylique.

1° Hydrolyse de l'acide uroxanique, suivie d'une décarboxylation de l'acide mésoxalique formé.

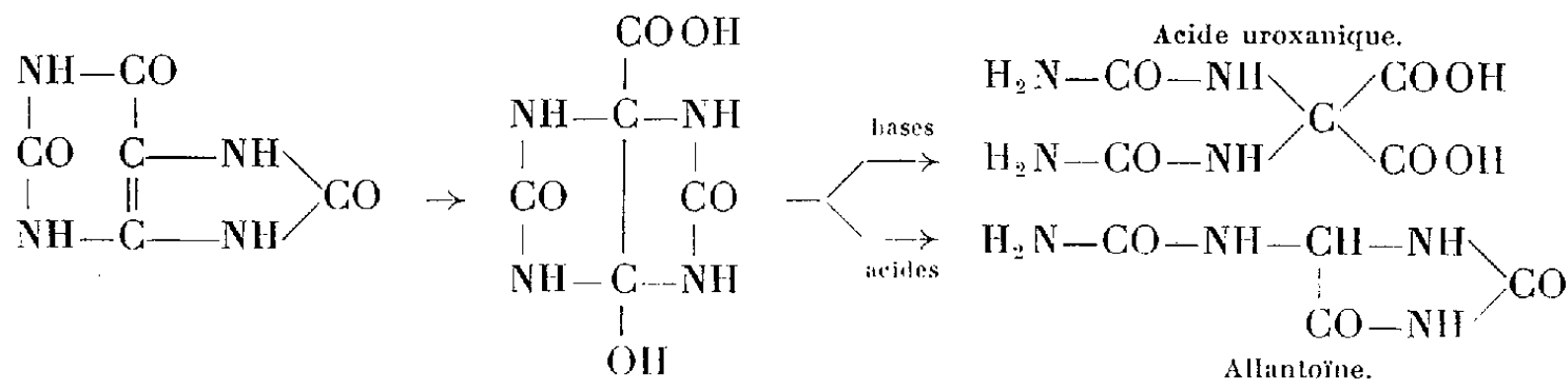


2° Décarboxylation de l'acide uroxanique suivie d'une hydrolyse de l'acide allantoïque en urée et acide glyoxylique.



Nous sommes en droit de penser que l'utilisation de cet uréide se fait par la deuxième voie. En effet, une solution d'uroxanate placée à l'appareil de Warburg à pH 6,3 (pH identique à celui du milieu) se décarboxyle spontanément en donnant naissance à l'acide allantoïque. Dans le milieu de culture, l'acide uroxanique subit une hydrolyse chimique et le champignon utilise l'acide allantoïque formé. La présence d'allantoïcasse dans le mycélium renforce encore cette hypothèse.

*Azote purique.* — *C. oligochætum* cultivé sur guanine et acide urique donne un mycélium abondant. Théoriquement, la dégradation de l'acide urique peut se faire soit par la voie de l'allantoïne, soit par celle de l'acide uroxanique.



L'impossibilité, d'une part, de caractériser un enzyme capable de scinder l'acide uroxanique et la présence, d'autre part, de l'uricase, de l'allantoïnase, de l'allantoïcasse et de l'uréase, dans le mycélium, montre que l'utilisation de la molécule urique doit passer par la voie de l'allantoïne.

*Azote pyrimidique et autres formes d'azote.* — Sur des composés tels que l'uracile, la thymine, l'acide barbiturique, l'alloxane, le développement mycélien est très faible : des essais de caractérisation enzymatique sont restés sans résultats.

*En résumé,* *C. oligochætum* montre une très grande plasticité en ce qui concerne la nutrition azotée. Le mycélium renferme ou élabore les enzymes nécessaires à la transformation de nombreuses substances organiques : amides, uréides, composés uriques, etc. Il est intéressant de signaler ici que les teneurs en enzyme sont en général faibles, comme l'indiquent les mesures d'activité enzymatique que nous avons effectuées.

Par contre, l'utilisation de l'acide uroxanique ne nécessite pas d'intervention enzymatique.

Enfin, l'azote iminé sous forme de carbonate de guanidine constitue une excellente source d'azote pour *C. oligochætum*; nous envisagerons plus particulièrement l'utilisation de ce composé dans une publication ultérieure.

(<sup>1</sup>) La souche de *Colletotrichum oligochætum* Cav. provenait du Centraal Bureau voor Schimmelcultures de Baarn.

(<sup>2</sup>) *Bull. Soc. Chim. biol.*, **21**, 1939, p. 390-406.

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Pointes et potentiels positifs du soma neuronique en fonction de la température.* Note de M. NICOLAS CHALAZONITIS et M<sup>me</sup> ANGÉLIQUE ARVANITAKI-CHALAZONITIS, présentée par M. Albert Policard.

La comparaison des coefficients de température et des optima thermiques des différentes caractéristiques de la pointe et du potentiel positif, du soma autoactif d'*Aplysia*, permet : *a.* d'apparenter les mécanismes des potentiels positifs et de la phase d'hyperpolarisation consécutive à la pointe; *b.* de relever la température comme moyen possible d'isoler potentiels positifs ou pointes.

Les potentiels des somata à autoactivité mixte [pointes et potentiels positifs (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], furent enregistrés, dans l'air, à différentes températures, entre 8 et 26° C. On étudia ainsi, par dérivation endocytaire, les variations du potentiel de repos; de la fréquence propre des pointes et de celle des potentiels positifs; de l'amplitude et des constantes de temps des phases caractéristiques des deux activités.

*Potentiel de repos.* — On convient de considérer comme tel, pour le soma autoactif, la différence de potentiel extérieur-intérieur, au moment où, la pente de dépolarisation, entre l'hyperpolarisation (*h*) et la genèse de la pointe consécutive, passe par un minimum. Ce potentiel croît avec la température (+ 5 mV par 10°, en moyenne) entre 8 et 23°.

*Potentiel de pointe.* — Son amplitude, maximum aux basses températures, diminue avec la température croissante, faiblement d'abord ( $-2$  mV par  $10^\circ$ , en moyenne), entre 8 et  $20^\circ$ , étant alors de l'ordre de 90 mV, beaucoup plus sensiblement aux températures plus élevées.

L'amplitude de la phase d'hyperpolarisation consécutive à la pointe (*ih*, fig. 1) croît au contraire avec la température, atteignant un maximum entre  $18$  et  $21^\circ$ . Après cet optimum thermique, elle décroît rapidement.

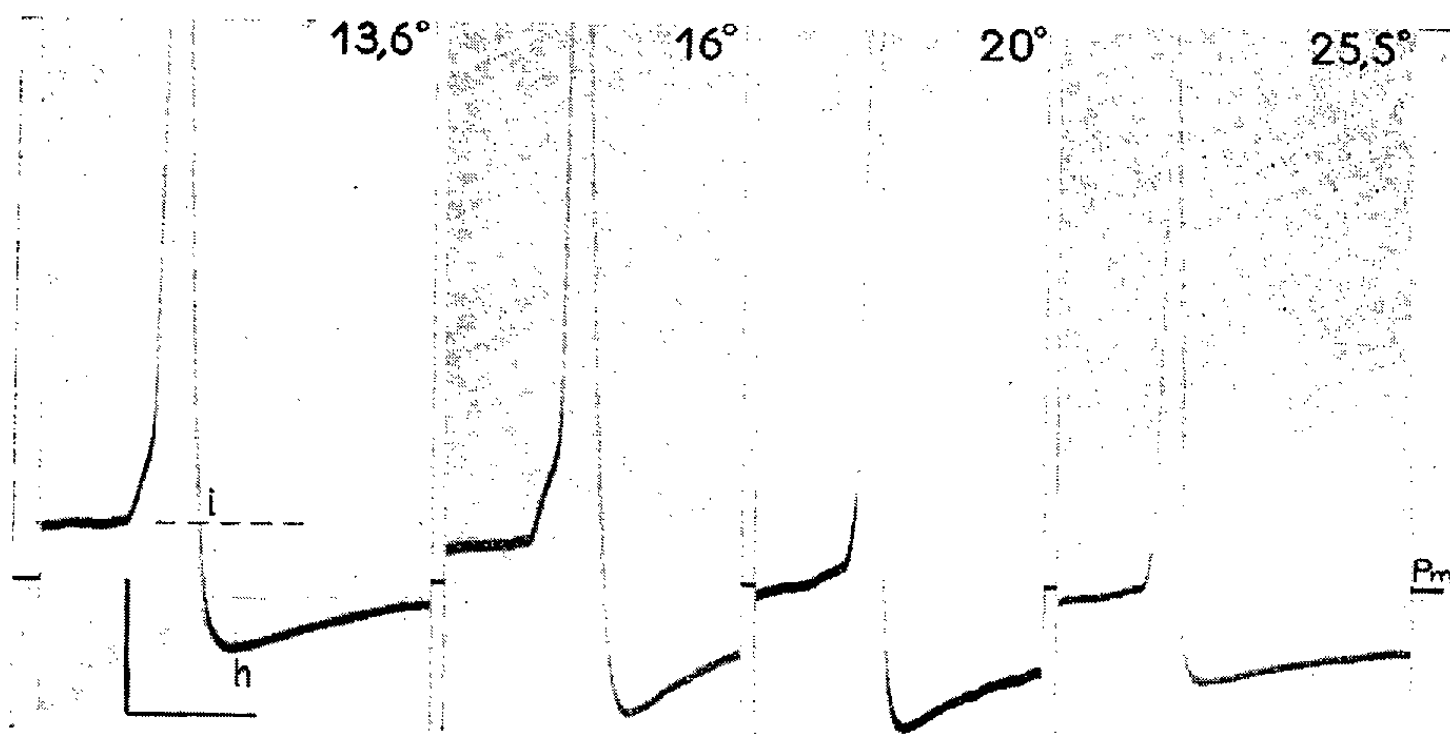


Fig. 1. — Potentiels de pointe et phases d'hyperpolarisation consécutive, à différentes températures.

L'horizontale *Pm* réfère au potentiel de repos, à  $18^\circ\text{C}$ . Pour chaque figure, l'enregistrement fut découpé au temps où l'hyperpolarisation a régressé du tiers de sa valeur, *ih*, atteinte au maximum. Aux basses températures, se détache à la base de la pointe, un potentiel parcellaire négatif initial. Échelles : 15 mV ; 15 ms.

La pente moyenne de la phase ascendante (rapport : amplitude maximum de la pointe/temps pour l'atteindre) croît avec  $Q_{10} = 1,9$  entre  $10$  et  $25^\circ\text{C}$ .

La pente moyenne de la phase descendante (rapport : différence de potentiel entre le maximum de la pointe et celui de l'hyperpolarisation/temps entre les deux maxima) croît avec  $Q_{10} = 4,3$  entre  $10$  et  $15^\circ$  et  $Q_{10} = 3,2$  entre  $15$  et  $20^\circ$ .

La rapidité avec laquelle se développe la redépolarisation immédiatement après le maximum *h* de l'hyperpolarisation (inverse du temps pour que celle-ci régresse des  $2/3$  du maximum qu'elle avait atteint), croît avec  $Q_{10} = 4$  entre  $10$  et  $15^\circ$ , atteint un maximum entre  $18$  et  $21^\circ$ , puis décroît.

La fréquence propre d'émission des pointes (nombre de périodes exemptes de potentiels positifs, par seconde), croît avec  $Q_{10} = 3,5$ , atteint un maximum à  $18-21^\circ$ , puis décroît rapidement. Elle apparaît bien être conditionnée par la rapidité avec laquelle régresse l'hyperpolarisation consécutive à la pointe.

*Potentiel positif.* — Son amplitude croît entre 10 et 20°, atteint un maximum à 18-21°, puis décroît avec la température croissante.

La pente de la surpolarisation (rapport : amplitude/temps pour l'atteindre) croît avec  $Q_{10} = 4,5$  entre 10 et 15° et  $Q_{10} = 2$  entre 15 et 20°.

La rapidité de la redépolarisation (inverse du temps pour que le déplacement positif régresse des  $2/3$  du maximum qu'il avait atteint) croît avec  $Q_{10} = 6$  entre 10 et 15° et  $Q_{10} = 3$  entre 15 et 20°. Elle atteint un maximum entre 22 et 24°.

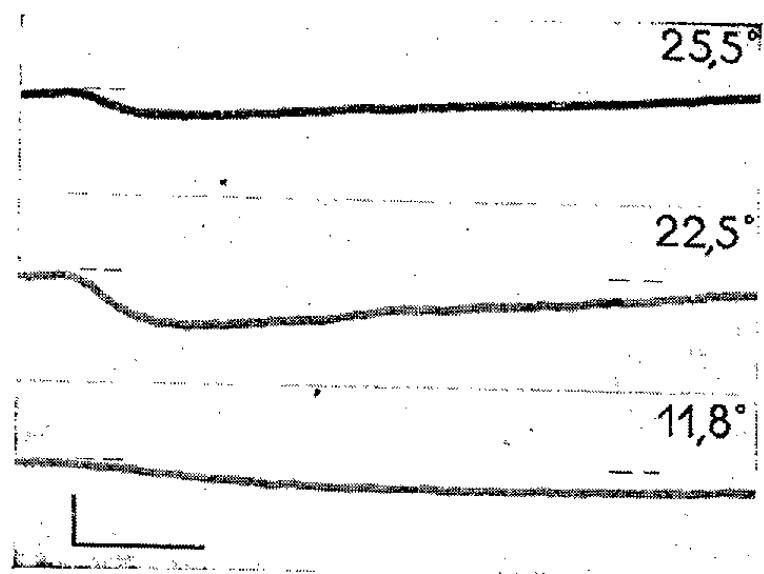


Fig. 2. — Potentiels positifs à différentes températures. Échelles : 5 mV ; 50 ms.

Il n'est possible d'estimer une fréquence propre d'émission des potentiels positifs qu'entre 21 et 24°. La période propre en est alors de l'ordre de 200 ms (égale ou inférieure à celle de la pointe qui, ayant dépassé son optimum thermique, croît maintenant avec la température). Au-dessus de 25°, le potentiel positif dépassera à son tour son optimum, sa période croîtra avec un coefficient supérieur à celui de la pointe et il ne pourra à nouveau se réitérer libre.

Un double intérêt se dégage des résultats de l'analyse thermique : D'une part, la similitude des coefficients de température caractéristiques du potentiel positif et de l'hyperpolarisation consécutive à la pointe tend à apparenter ces deux composantes de l'activité. Leurs communs mécanismes d'électrogenèse se différencieraient de ceux de la phase négative de la pointe, dont les coefficients de température sont inférieurs. D'autre part, du fait de l'optimum thermique de la fréquence des potentiels positifs supérieur à celui des pointes, se définit un intervalle de températures où la réitération des potentiels positifs purs et en conséquence l'arrêt d'émission de pointes, devient probable.

(<sup>1</sup>) A. ARVANITAKI-CHALAZONITIS et N. CHALAZONITIS, *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 445.

(<sup>2</sup>) A. ARVANITAKI-CHALAZONITIS et N. CHALAZONITIS, *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 1029.



ENTOMOLOGIE. — *Étude physique de la conservation de la gelée royale brute.*

Note (\*) de M. CHARLES GOILLOT, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Maints essais ont été tentés par divers auteurs <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup> pour élever sans l'aide des ouvrières, *in vitro*, des larves de reine d'*Apis mellifica*, et sont restés infructueux. Récemment N. Weaver <sup>(3)</sup> réussit cet élevage de l'œuf à l'adulte parfait, lorsque l'âge de la gelée prélevée dans les cellules royales et donnée en nourriture aux larves, n'excédait pas 2 h.

Signalons aussi l'irrégularité, au premier abord déconcertante, des résultats obtenus au début de l'emploi de la gelée sur le matériel vivant <sup>(4)</sup>.

En marge d'un précédent travail <sup>(5)</sup> qui esquissait une étude physique de la gelée royale et principalement de « ses solutions » aqueuses, nous avons remarqué que les caractéristiques électriques (conductivité) de la gelée royale très fraîche changeaient au cours des deux premières semaines et qu'il convenait pour obtenir des nombres valables de ne travailler que sur les échantillons de récolte récente.

Le présent travail s'intéresse plus particulièrement à la substance brute, telle qu'elle est déposée dans les cellules des futures reines, et en étudie la stabilité dans le temps (vieillesse) par mesures d'une caractéristique physique, la conductivité électrique.

PRÉLEVEMENT. — Nous avons opéré au Paradou (Bouches-du-Rhône) (novembre 1956) et à Bures-sur-Yvette (Seine-et-Oise) (juillet et août 1957); les prélèvements étaient faits à la spatule de verres, sans racler les cellules, sur larves de trois jours et sur un lot homogène de colonies nous avons introduit sans délais chaque échantillon :

— partie dans une cuve conductimétrique (cellule Phillips P. R. 9512.01) hermétiquement close;

— partie, conservée comme témoin, dans un petit vase hermétique. Ces deux parties étant conservées strictement dans les mêmes conditions physiques.

Les précautions d'usage ont été prises en ce qui concerne le maniement de la gelée en vue des mesures conductimétriques :

— agitation minimum;

— absence de bulle dans la masse de la gelée et éventuellement dégazage sous vide.

CONSERVATION. — La cellule conductimétrique est, après remplissage, mise à baigner dans un bain d'huile de paraffine où plonge un thermomètre à résistance de platine. La constante de temps de cet ensemble est de 10 mn. Il est aussitôt introduit dans un bain de glace agitée et y est conservé 2 000 h.

Ces 2 000 h écoulées, l'échantillon est successivement amené à des températures de plus en plus basses (jusqu'à  $-20^{\circ}\text{C}$ ) et de plus en plus élevées

(jusqu'à 50° C), avec retours intermédiaires à 0° C (glace fondante) afin de contrôler la non-destruction de la substance en ce qui concerne la conductivité.

Un échantillon (Paradou, 17 novembre 1956) a été suivi conductimétriquement du 17 novembre 1956 au 18 juillet 1957 (huit mois).

D'autres échantillons (Bures-sur-Yvette) ont été suivis environ deux semaines à 0 et 30° C afin de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus.

*Mesures.* — Le thermomètre à résistance de platine permet : soit la mesure de la température du bain, soit son enregistrement.

La conductivité de la gelée contenue dans la cuve est mesurée au pont de Kohlrausch, 1 000 Hz par méthode de zéro (acoustique ou optique).

On n'a tenu compte des valeurs obtenues que lorsque la température du bain était stable depuis au minimum 2 h.

RÉSULTATS. — I. *Vieillessement.* — Si l'on considère, dans ces conditions, la variation de la conductivité  $\chi$  avec le temps  $t$  à température  $\theta$  constante (ou après correction de température), comme critère de modifications intimes de la gelée,  $(\partial\chi/\partial t)\theta$  s'identifiant alors à une évolution (vitesse de transformation), on constate :

1° que la gelée n'est stable :  $(\partial\chi/\partial t)\theta = 0$  que pendant au *maximum* 20 h pour une température de conservation comprise entre 0 et +30° C. Cette stabilité n'est pas apparue plus durable à 0 qu'à 30° C (période A).

Les caractéristiques de ce temps de latence seront précisées ultérieurement d'après des travaux actuellement en cours.

2° Vient ensuite une période B de « vieillissement » intense  $(\partial\chi/\partial t)\theta > 0$  dont la durée varie avec la température à laquelle est conservé l'échantillon, de l'ordre de 400 h avec

$$\left(\frac{\partial\chi}{\partial t}\right)_0 = (2,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-6} \quad \text{pour } \theta = 0^\circ \text{C à environ 60 h}$$

avec

$$\left(\frac{\partial\chi}{\partial t}\right)_{30} = 70 \cdot 10^{-6} \quad \text{pour } \theta = 30^\circ \text{C.}$$

Les valeurs numériques moyennes de  $(\partial\chi/\partial t)\theta$  maximum sont données en  $[\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{h}]^{-1}$  à titre indicatif; elles ont été obtenues sur trois échantillons.

Nous avons jusqu'à présent, décelé trois phases successives au cours de cette période qui se révèle complexe (étude en cours).

3° Suit une période C de « vieillissement » très lent où la conductivité croissante, tend vers une limite. Nous n'avons plus noté pendant le huitième mois de variation significative de  $\chi$  alors mesuré à  $d\chi/\chi = \pm 2 \cdot 10^{-4}$ .

Au fur et à mesure que l'on s'approche de la limite, la gelée devient de moins en moins sensible aux chocs thermiques et le retour à  $\chi_0$  (conductivité à 0° C) se fait avec fidélité après des refroidissements atteignant -20° C ou des rechauffements jusqu'à +50° C, d'une durée de l'ordre de 2 h.

L'ensemble des périodes A, B, C constitue graphiquement une courbe d'équilibre dont les paramètres seront précisés après une étude systématique du phénomène.

II. *Effet d'électrode* <sup>(6)</sup>, <sup>(7)</sup>. — Afin d'éliminer cette importante source d'artefacts les deux procédés suivants ont été indifféremment employés :

1° mesure extemporanée de la conductivité sur le demi-échantillon n'ayant jamais été au contact avec les électrodes platinées : sa conductivité est, au même moment, la même que celle du demi-échantillon en cellule ;

2° remplacement des électrodes propres fraîchement platinées dans la cellule contenant la gelée au stade C aucune nouvelle variation de  $\chi$  n'est enregistrée. Le « vieillissement » est donc bien propre à la gelée.

CONCLUSION. — La gelée royale est une substance labile. Le présent travail s'intéresse aux remaniements ioniques spontanés du produit, à 0 et 30° C. Cette labilité pourrait expliquer les succès ou irrégularités rencontrées par les auteurs <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup> dans l'emploi de la gelée pour l'élevage des larves.

N. B. — Les résultats relatifs aux caractéristiques physiques publiées antérieurement par nous sont relatifs à des gelées au stade C. Il est possible que la dispersion des valeurs spécifiques de  $\chi$  par exemple soit due à l'état plus ou moins avancé du vieillissement C. En effet, à l'époque où ce travail <sup>(5)</sup> a été entrepris l'âge des gelées toujours supérieur à deux semaines n'était pas contrôlé précisément. La température de conservation n'était jamais inférieure à 0° C.

<sup>(1)</sup> N. W. RHEIN, *Wilhelm Roux'Arch, Entwicklungsmech. Organ.*, 129, 1933, p. 601.

<sup>(2)</sup> C. G. BUTLER, *The world of Honeybee*, Macmillan, New York, 1955.

<sup>(3)</sup> *Science*, 121, 1955, p. 509-510.

<sup>(4)</sup> R. CHAUVIN, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1920.

<sup>(5)</sup> C. GOILLOT, *L'apiculteur* (Section scientifique), février-mars 1956.

<sup>(6)</sup> F. KOHLRAUSCH, *Ann. Phys. Chem.*, 26, n° 10, 1885, p. 161-226.

<sup>(7)</sup> L. DE BROUCKERE, *J. Chim. phys.*, 25, 1928, p. 294-299.

(Station de recherches apicoles, Bures-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE. — *Apparition du glycogène en culture in vitro de foie larvaire d'Amphibien*. Note (\*) de M. ANDRÉ BEAUMONT, présentée par M. Robert Courrier.

Généralisation, à six autres espèces d'Amphibiens Anoures, des résultats antérieurement acquis chez le Discoglosse, concernant la possibilité d'une accumulation de glycogène dans des explants de foie larvaire en milieu an hormonal.

Dans une publication antérieure <sup>(1)</sup>, nous avons montré que des explants de foie de Discoglosse prélevés chez des larves encore pourvues de leurs branchies externes, accumulent du glycogène en milieu synthétique

glucosé. Ceci démontre que la cellule hépatique de cet Anoure peut se charger de glycogène en dehors de toute stimulation hormonale, et confirme les résultats obtenus chez cette même espèce après hypophysectomie, pancréatectomie, blocage thyroïdien et injection de glucose <sup>(2)</sup>.

Partant de ces constatations, il était intéressant d'étendre ces recherches à d'autres espèces d'Amphibiens, de tenter d'obtenir un dépôt glycogénique à partir d'autres substances que le glucose, enfin de faire agir *in vitro* certaines hormones déjà étudiées *in vivo* <sup>(3)</sup>.

MATÉRIEL ET TECHNIQUES. — Sept espèces d'Amphibiens Anoures ont été utilisées : *Discoglossus pictus* Otth, *Rana temporaria* L., *Bufo bufo* L., *Bombina variegata* L., *Alytes obstetricans* Laur., *Xenopus laevis* Daudin, et une espèce malgache : *Mantella aurantiaca* Mocquard. Les cultures sont faites en milieu liquide selon une technique indiquée dans une publication antérieure <sup>(4)</sup>. Les différents produits étudiés sont additionnés au milieu de culture au moment de l'explantation. Les explants sont fixés au bout de 24 h, et le glycogène décelé histochimiquement par la technique de Hotchkiss-Mac Manus après contrôle salivaire.

RÉSULTATS. — Quatre séries expérimentales ont été réalisées, dont les résultats sont consignés dans le tableau ci-après.

1. *Hexoses*. — *Glucose*. — Les résultats antérieurement acquis chez le Discoglosse <sup>(1)</sup> ont été étendus avec le même succès aux cinq autres espèces étudiées. En outre, nous avons pu montrer l'extrême précocité d'apparition du glycogène dans ces conditions, qui n'est limitée que par la disparition du « glycogène vitellin » toujours présent dans la plupart des tissus de l'embryon d'Amphibien (foie, pronéphros, paroi du tube digestif, tégument) aux stades précoces de l'ontogénèse.

*Lévulose*. — Le remplacement du glucose par le lévulose conduit à des résultats toujours positifs.

2. *Certains produits intermédiaires du métabolisme glucidique* ont été utilisés. Les résultats les plus nets sont obtenus avec le pyruvate qui permet un dépôt intense et rapide. Le lactate donne toujours des résultats positifs, alors que l'acétate ne permet que des dépôts très faibles, voire pratiquement nuls.

3. *Acides aminés*. — L'alanine et la cystéine sont glycogénoformateurs de façon constante chez le Discoglosse, alors que le glycocolle donne des résultats non significatifs en raison du mauvais état des cultures.

4. *Thyroxine et cortisone*. — Quelle que soit la concentration utilisée, nous n'avons pu provoquer de dépôt glycogénique *in vitro* avec la thyroxine. Ce résultat s'oppose à ceux obtenus par M. Fontes et M. Aron <sup>(5)</sup> *in vivo*. Toutefois, reprenant les expériences de ces auteurs il nous a été impossible de retrouver leurs résultats. Il semble donc que la thyroxine

soit incapable, aussi bien *in vivo* que *in vitro*, de faire apparaître précocement du glycogène dans le foie des larves d'Amphibiens.

Dans les mêmes conditions et à des concentrations variant de 1 à 10 mg par litre, la cortisone se montre inactive. Mais des résultats nettement positifs ont été obtenus à partir de larves de même âge, préalablement soumises au froid (4° C) pendant une semaine, et chez lesquelles nous avons trouvé une hypertrophie très nette du cortex surrénal.

Produit étudié.	Concentration (‰).	Espèce étudiée.	Stade de la culture.	Résultat.
Glucose.....	0,01 à 1	<i>Discoglossus pictus</i>	27 de L. Gallien et C. Houillon (4)	+
		<i>Rana temporaria</i>	17-18 de F. Kopsch (5)	+
		<i>Bufo bufo</i>	III <sub>8-9</sub> de R. Cambar et J. D. Gipouloux (6)	+
		<i>Bombina variegata</i>	0 de A. C. Taylor et J. J. Kollros (7)	+
		<i>Xenopus laevis</i>	45 de P. D. Nieuwkoop et J. Faber (8)	+
		<i>Alytes obstetricans</i>	0 de Taylor et Kollros	+
		<i>Mantella aurantiaca</i>	0 de Taylor et Kollros	+
Lévuiose.....	1	<i>Discoglossus pictus</i>	32 (G. et H.)	+
		<i>Rana temporaria</i>	0 (T. et K.)	+
Pyruvate de Na.....	1	<i>Discoglossus pictus</i>	30-31 (G. et H.)	+
Lactate de Na.....	1	»	»	+
Acétate de Na.....	1	»	»	±
Glycocolle.....	1	<i>Bufo bufo</i>	III (T. et K.)	-
		<i>Rana temporaria</i>	18 (K.)	±
Alanine.....	1	<i>Bufo bufo</i>	III <sub>8-9</sub> (C. et G.)	+
Cystéine.....	1	»	0 (T. et K.)	+
Tyroxine.....	0,01 à 1 mg/l	<i>Rana temporaria</i>	0 (T. et K.)	-
		<i>Bufo bufo</i>	III <sub>7</sub> (C. et G.)	-
		<i>Discoglossus pictus</i>	32 (G. et H.)	-
Acétate de cortisone.....	1 à 10 mg/l	<i>Rana temporaria</i>	0 (T. et K.)	-
		<i>Bufo bufo</i>	III <sub>7</sub> (C. et G.)	-
		<i>Rana temporaria</i>	soumis { 0 (T. et K.)	+
		<i>Bufo bufo</i>	au froid { III <sub>7</sub> (C. et G.)	+

CONCLUSION. — Le foie des larves d'Amphibiens étudiés accumule du glycogène en milieu synthétique à partir de glucose, de lévulose, de certains produits intermédiaires du métabolisme des glucides et de certains acides aminés. La thyroxine ne semble jouer aucun rôle dans ce stockage. La cortisone, au contraire, peut intervenir. Mais le fait essentiel reste la possibilité, pour la cellule hépatique des Amphibiens, de se charger en glycogène en l'absence de toute hormone.

(\*) Séance du 29 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) A. BEAUMONT, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 676.

(<sup>2</sup>) A. BEAUMONT, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 29.

(<sup>3</sup>) A. BEAUMONT, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 1734.

(<sup>4</sup>) *Bull. Biol.*, 83, 1951, p. 373.

(<sup>5</sup>) *Die Entwicklung des braunen Grasfrosches Rana fusca Roesel*, Stuttgart, 1952.

(<sup>6</sup>) *Bull. Biol.*, 90, 1956, p. 198.

(<sup>7</sup>) *Anat. Rec.*, 94, 1946, p. 7.

(<sup>8</sup>) *Normal table of Xenopus laevis*, Utrecht, 1956.

(<sup>9</sup>) *C. R. Soc. Biol.*, 102, 1929, p. 679.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *La métamorphose se produit, chez Bombyx mori, après suppression, au dernier stade larvaire, des relations nerveuses entre cérébroïdes et corps allates, ceux-ci restant longtemps imprégnés de neurosécrétion.* Note (\*) de M. JEAN-JACQUES BOUNHIOL, transmise par M. Maurice Caullery.

A la suite d'expériences de transplantation (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), il a été admis que les corps allates (C. A.) d'un ver à soie cessaient leur activité juvénilisante au cours du dernier âge larvaire.

Des observations histologiques (<sup>3</sup>) amenèrent à penser que cette cessation était contemporaine de l'apparition dans le C. A. d'une neurosécrétion provenant des cellules de la *pars intercerebralis*.

En isolant les C. A. des cérébroïdes, était-il possible de prolonger leur activité juvénilisante ?

Les expériences rapportées ici ont été réalisées, au cours de l'été et de l'automne des deux années passées, sur des vers de la race *Gubbio*, provenant de cinq élevages différents, de façon à réduire les réactions dues à des facteurs fortuits, intrinsèques ou extrinsèques. L'âge des opérés s'échelonnait de 1 à 13 jours après la dernière mue (*DM*).

*Résultats expérimentaux.* — En 1955, sur 45 opérés s'étant alimentés après l'opération ou n'ayant pas eu besoin de le faire du fait de leur âge assez avancé, 15 sont devenus chrysalides. Un certain nombre d'opérés moururent de grasserie, du fait des facteurs climatiques et de l'irrégularité obligatoire de leur alimentation post-opératoire.

En 1956, sur 50 opérés de même catégorie, 29 se chrysalidèrent; il n'y eut que deux ou trois cas de mort attribuables à la maladie.

En éliminant, dans les deux séries, les sujets morts de maladie, dont beaucoup, ayant vigoureusement mangé, auraient dû fournir des chrysalides et en augmenter le pourcentage, on trouve des proportions très voisines : 3/5<sup>e</sup> à 2/3.

Les « témoins chirurgicaux » fournirent 3/4 de chrysalides, proportion

relativement modeste, parce que cette catégorie comprend, en plus d'opérations simulées, des opérations « ratées » où les lésions sont plus étendues.

La conservation de la trachéisation du *C. A.* et, peut-être parfois de filets nerveux satellites autres que le tractus cérébro-cardiaco-allate paraît plutôt favoriser la chrysalidation que la gêner.

Les opérations unilatérales (25 cas supplémentaires) ont été suivies de nymphose dans les  $4/5^{\circ}$  des cas.

Quant à l'avenir lointain des opérés, la moitié seulement des chrysalides obtenues après opération bilatérale, ont donné des Papillons, tandis que la proportion est des  $2/3$  pour les chrysalides des témoins chirurgicaux et des  $3/4$  pour les chrysalides issues d'opérés unilatéralement.

La difficulté des nymphes à devenir Papillons n'est pas due au fait que le *C. A.* déconnecté reprend une activité juvénilisante trop tard pour pouvoir gêner la mue nymphale, mais assez tôt pour gêner la mue imaginale; en effet : que les vers aient été opérés jeunes, ou, au contraire, opérés mûrs, la proportion des nymphes obtenues est la même et la proportion des imagos issus de ces nymphes est beaucoup plus forte dans le cas des vers opérés jeunes ( $3/5^{\circ}$  en 1955,  $5/6^{\circ}$  en 1956).

*Par conséquent* : les corps allates, après rupture de leurs relations nerveuses avec les corps cardiopharyngiens et les cérébroïdes, ne récupèrent pas une activité pædotrope, juvénilisante, qui paraît rester arrêtée ou neutralisée.

Les *constatations histologiques* sont tout à fait en accord avec cette conclusion et, par suite, amènent à reconsidérer la chronologie neurosécrétoire établie sur coupes en 1953.

Les *C. A.* des opérés fixés vivants à l'état de chenille, contiennent des amas de substance colorable en bleu-noir par la méthode de Gomori à l'hématoxyline-chromique-phloxine. On en retrouve même dans les *C. A.* d'opérés fixés 24 h après leur mort apparente. Ces dépôts, surtout périphériques, sous-capsulaires, s'observent, que le ver ait été opéré 1, 3, 5 ou 6 jours après la dernière mue.

Bien plus, on en trouve des traces appréciables dans le *C. A.* de quelques-uns des opérés devenus Papillons, parfois 20 à 30 jours après l'opération qui devait arrêter son adduction. Dans un cas, le Papillon était issu d'un ver opéré 2 jours et demi après *DM*, âge auquel la neurosécrétion n'aurait pas encore dû cheminer des cérébroïdes vers les corps allates.

Chez les opérés unilatéralement, la substance Gomori-colorable persiste en général, un peu plus abondamment dans le *C. A.* normal que dans le *C. A.* déconnecté.

La substance Gomori-colorable ne s'accumule de façon frappante, ni dans les moignons des nerfs coupés, ni dans les corps cardiopharyngiens, organes dont il sera parlé ultérieurement.

*En résumé*, contrairement à ce qui paraissait ressortir d'examens histologiques antérieurs, les corps allates peuvent contenir, *très précocement* (dans un cas d'opération avant la DM, l'imprégnation du C. A. était déjà accomplie) la substance colorable par l'hématoxyline-chromique-phloxine (Gomori), dont on voit des images d'élaboration dans les cellules neuro-sécrétrices de la *pars intercerebralis*.

Cette substance, dont les C. A. n'ont été approvisionnés, du fait de la déconnection, que pendant peu de temps, semble *retenue énergiquement* par ces organes dont elle ne s'élimine que très lentement.

C'est peut-être l'existence précoce et la persistance de cette substance qui permettent à la majorité des vers dont les corps allates sont déconnectés, de se métamorphoser.

(\*) Séance du 16 septembre 1957.

(<sup>1</sup>) J. J. BOUNHIOL, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, suppl. 24, 1938.

(<sup>2</sup>) FUKUDA, *J. Fac. Sc. Tokyo, Imp. Univ. Sect. IV*, 6, part 4, 1944, p. 477-532.

(<sup>3</sup>) ARVY, BOUNHIOL et GABÉ, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 627.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'excrétion biliaire d'un sulfoconjugué de la 3 : 5 : 3'-triiodo-L-thyronine (T<sub>3</sub>) après administration de cette hormone au Rat.* Note (\*) de MM. JEAN ROCHE, RAYMOND MICHEL, M<sup>mes</sup> ODETTE MICHEL et NICOLE ETLING, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La nature d'un des métabolites de T<sub>3</sub> présents dans la bile et le plasma (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>) est encore inconnue; or, comme le dérivé acétique de T<sub>3</sub> subit une sulfoconjugaison hépatique (<sup>3</sup>), il nous a paru possible qu'il en soit de même de son précurseur et nous avons poursuivi des recherches en vue de l'établir.

Nos expériences ont comporté l'administration au Rat de T<sub>3</sub> marqué en 3' par <sup>131</sup>I, soit seul, soit avec du sulfate de sodium marqué par <sup>35</sup>S, après un prétraitement de 12 jours avec celui-ci. Nous avons mis à profit l'identification de <sup>131</sup>I et de <sup>35</sup>S dans les produits du fractionnement chromatographique de la bile sur papier Whatman n° 1 pour y repérer un constituant iodé et soufré, dont nous avons comparé les caractères chromatographiques avec ceux de l'ester sulfurique de T<sub>3</sub> (T<sub>3</sub>S) préparé par synthèse.

Trois rats ♂ (250 g) thyroïdectomisés ont reçu en injection sous-cutanée 0,7 µg de T<sub>3</sub> marqué par <sup>131</sup>I (17 µc) et trois autres 1,6 µg de T<sub>3</sub> (16 µc) après administration de 0,2 mc de SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> marqué par <sup>35</sup>S réparti en 12 injections quotidiennes préalables. La bile a été recueillie dans les 7 h suivantes (tube de polythène à demeure dans le canal cholédoque) et rassemblée en un seul échantillon par lot d'animaux. L'individualisation par chromatographie des corps marqués présents dans diverses taches est opérée par mesure



au compteur cloche des radioactivités relatives de  $^{35}\text{S}$  et de  $^{131}\text{I}$ , avec ou sans écran d'aluminium.

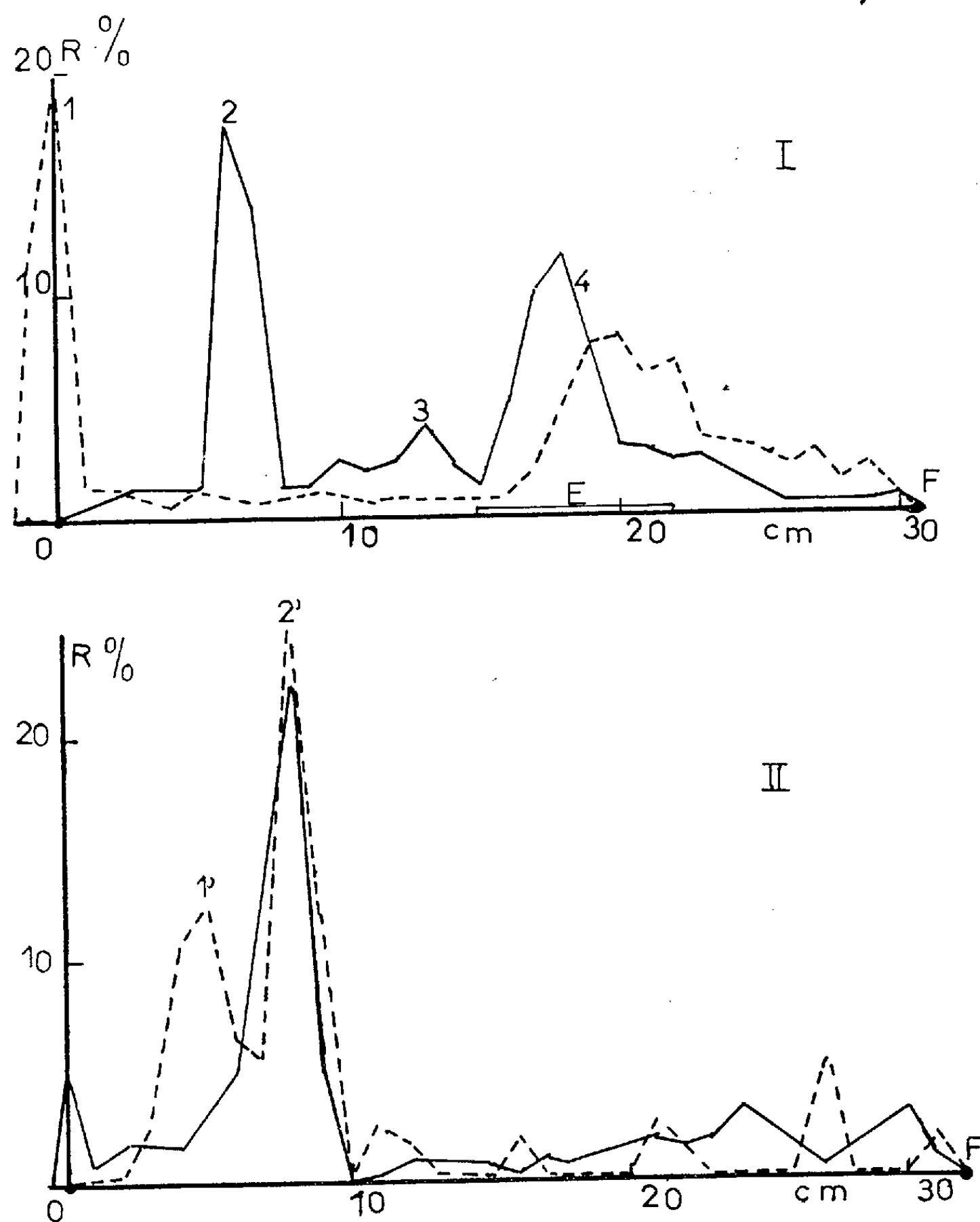


Fig. 1. — Radiochromatogramme des constituants iodés (trait plein) et sulfurés (trait discontinu) de la bile de rats traités par  $\text{T}_3$ .

I. Chromatographie en collidine aqueuse en atmosphère  $\text{NH}_3$  de la bile totale. Constituant 1 =  $\text{SO}_4^{2-}$ , 2 = glycuconjugué, 3 = acide pyruvique dérivé de  $\text{T}_3$ , 4 = tache complexe. E = bande éluee.

II. Chromatographie en *n*-butanol ammoniacal de l'éluat E. 1' = corps sulfuré; 2' = corps sulfuré et iodé. Abscisses : longueur en centimètres. Ordonnées : pourcentage de la radioactivité R. O, origine. F, front.

Après injection de  $\text{T}_3$ , la chromatographie monodimensionnelle (collidine aqueuse en atmosphère  $\text{NH}_3$ ) de la bile décèle plusieurs constituants, dont le dérivé pyruvique et le glycuconjugué de  $\text{T}_3$  identifiés précédemment (<sup>4</sup>), et

une large tache radioactive complexe, de  $R_f$  compris entre 0,50 et 0,70. L'analyse chromatographique de l'éluat ( $n$ -butanol saturé par  $\text{NH}_4\text{OH } 2\text{N}$ ) révèle la présence de deux produits marqués principaux correspondant, l'un à  $\text{T}_3$  ( $R_f = 0,60$ ), l'autre ( $R_f = 0,26$ ) à un corps inconnu. Le  $R_f$  de ce dernier est égal à 0,21 en  $n$ -pentanol ammoniacal et à 0,62 en  $n$ -butanol-acide acétique, ce qui permet de le différencier des iodures ( $R_f = 0,20$  dans le second solvant).

Un radiochromatogramme préparatif (collidine aqueuse  $\text{NH}_3$ ) (*fig. 1, I*) a été réalisé dans la deuxième série d'expériences. Il traduit la présence de plusieurs constituants radioactifs : 1 correspond à  $\text{SO}_4^{--}$  marqué par  $^{35}\text{S}$ ; 2 est le glycuconjugué de  $\text{T}_3$ , 3 l'acide triiodothyropyruvique; la tache du corps 4, qui renferme à la fois  $^{131}\text{I}$  et  $^{35}\text{S}$ , a été éluee par  $n$ -butanol saturé d'eau, et l'éluat E rechromatographié en  $n$ -butanol ammoniacal. Le radiochromatogramme obtenu dans ce milieu (*fig. 1, II*) a révélé l'existence de deux principaux corps ; 4' renfermant surtout  $^{35}\text{S}$  et 2' où  $^{131}\text{I}$  et  $^{35}\text{S}$  sont présents dans un rapport pratiquement constant sur toute l'étendue de la tache correspondante. Le  $R_f$  de 2', égal à 0,25, est identique à celui du produit repéré dans l'expérience précédente. 2' renfermant du soufre et de l'iode, nous avons comparé son  $R_f$  avec celui de l'ester sulfurique de  $\text{T}_3$  préparé par synthèse. Celle-ci a été réalisée par action de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  sur  $\text{T}_3$ , suivant un procédé analogue à celui décrit pour la préparation de l'ester sulfurique de la tyrosine<sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>. Le  $R_f$  du produit pur en butanol ammoniacal est de 0,26, comme celui du produit biliaire 2' soufré et iodé. Il est également identique à celui du métabolite inconnu de  $\text{T}_3$  signalé dans le sang et désigné sous le nom de corps S<sup>(4)</sup> ou de corps X<sup>(2)</sup>.

*Conclusion.* — Une partie de la 3:5:3'-triiodothyronine injectée au Rat thyroïdectomisé est excrétée par la bile à l'état de dérivé iodé et soufré paraissant être le sulfoconjugué de cette hormone. Un métabolite inconnu de  $\text{T}_3$  antérieurement individualisé dans le sang peut être identifié au même dérivé.

(\*) Séance du 16 septembre 1957.

(1) J. ROCHE, O. MICHEL, R. MICHEL et J. TATA, *Biochim. Biophys. Acta*, 13, 1954, p. 471.

(2) J. GROSS, D. F. FORD, S. SYMCHOWICZ et J. H. HORTON, *Colloquia on endocrinology*, 11, 1957, p. 182.

(3) J. ROCHE et R. MICHEL, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 748.

(4) J. ROCHE, R. MICHEL et J. TATA, *Biochim. Biophys. Acta*, 13, 1954, p. 500.

(5) H. C. REIZ, R. E. FERREL, H. FRAENKEL CONRAT et H. S. OLCOTT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1024.

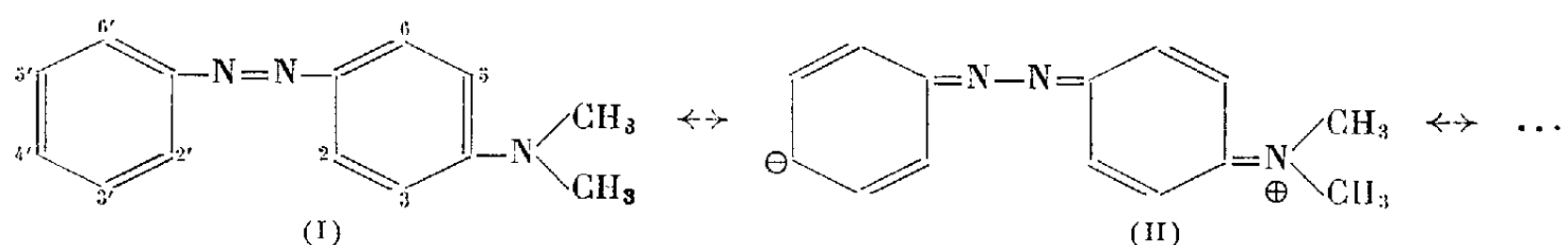
(6) H. H. TALLAN, S. T. BELLA, W. H. STEIN et S. MOORE, *J. biol. Chem.*, 217, 1955, p. 703.

CANCÉROLOGIE. — *Sur un mécanisme de l'augmentation de l'activité de composés cancérogènes par certains substituants fluorés et alcoylés.*

Note de M<sup>me</sup> MARTHE ARCOS et M. JOSEPH ARCOS, présentée par M. Antoine Lacassagne.

On a montré dans des travaux récents <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup> qu'en bon accord avec des prédictions théoriques <sup>(3)</sup>, des changements irréversibles ont lieu dans la conformation structurale de l'édifice protéinique des microsomes, au cours de la cancérogénèse chimique. En partant de ces études et celles de Buu-Hoï sur le rôle des forces de valence secondaires <sup>(4)</sup>, une hypothèse de travail est développée sur l'influence des substituants.

1. On sait que l'activité cancérogène du 4-diméthylaminoazobenzène (DAB) (I, II) sur le foie du Rat peut subir des changements considérables selon la nature et la position du substituant introduit dans la molécule. Par exemple, la fluorination en 4' (III), 4'-5' et 2'-4'-6' fait approxima-



tivement doubler l'activité du DAB <sup>(5)</sup>. D'autre part, un analogue hétérocyclique, la pyridine-4-azo-*p*-diméthylaniline, légèrement moins active que le DAB, devient très active par oxydation de l'azote hétérocyclique <sup>(6)</sup> [un tel N-oxyde correspond à un analogue structural d'un DAB 4'-substitué (IV)]. Enfin, on observe également une importante augmentation de l'activité par éthyl-substitution en 4' (V) <sup>(5)</sup>.

2. L'augmentation de l'activité, par introduction d'un atome de fluor sur le carbone terminal d'un système à double liaisons conjuguées, a été également observée dans d'autres séries d'amines aromatiques cancérogènes [couples *p*-aminobiphényle et dérivé 4'-fluoré <sup>(7)</sup> et 2-aminofluorène et dérivé 7-fluoré <sup>(8)</sup>]. De plus, trois cas sont déjà connus où la substitution *p'* ou *p* fait apparaître l'activité dans des structures cancérophiles mais inactives : le *p*-aminoazobenzène pratiquement inactif devient très actif par fluorosubstitution en 4' <sup>(9)</sup>, le *p*-diéthylaminoazobenzène inactif, devient très actif par introduction d'un groupe N-oxyde intracyclique en 4' (IV) <sup>(10)</sup>, et enfin, le biphényle inactif gagne une trace d'activité par fluorosubstitution en 4 <sup>(11)</sup>.

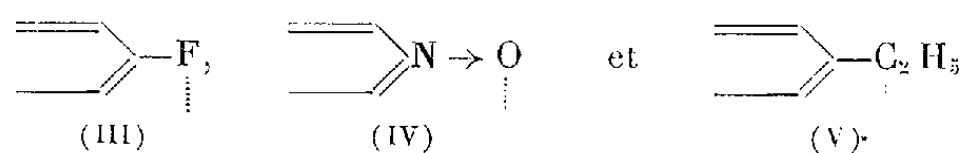
3. Cheesman a attribué l'action inhibitrice, sur les tumeurs par *p*-diméthylaminostilbène (DAS) et par certains de ses dérivés, à l'établissement de liaisons transversales entre les éléments structuraux des protéines cellulaires <sup>(12)</sup> : à l'aide d'une balance pour couches monomoléculaires,

il a montré qu'une corrélation existe entre l'inhibition des tumeurs et l'action tannante de ces composés sur des couches monomoléculaires de globine. Rappelons que l'inhibition par ces composés de la division cellulaire est en relation avec la fragmentation des chromosomes. Cependant l'action tannante, aussi bien que la fragmentation chromosomique, impliquent la présence d'au moins deux sites d'interaction dans le DAS.

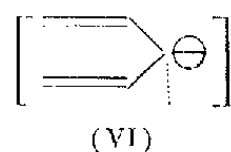
La théorie de la résonance suggère que des formules limites dipolaires du type quinonoïde  $p-p'$  ont également une certaine participation. Bien que les calculs théoriques indiquent que cette participation serait faible dans des molécules *isolées*, il est concevable que l'interaction avec des groupes polaires sur les protéines tend à stabiliser de telles structures. Ainsi, des liaisons électrovalentes seraient établies à la fonction amine et à la position 4' <sup>(12)</sup>.

4. On sait que le fluor occupe une position unique parmi les halogènes, dans le sens qu'il contracte aisément des liaisons hydrogène. De même, l'activité plus élevée des  $p'$ -N-oxydes des analogues hétérocycliques du DAB peut être interprétée par le pouvoir de l'atome O en  $p'$ , de former des liaisons hydrogène avec un groupe fonctionnel d'une protéine cellulaire.

En adaptant l'interprétation de Cheesman, la forme active par exemple du DAB serait la formule limite résonante II. Ainsi, toute substitution augmentant la participation de structures du type II accroîtra l'activité, et inversement. Des substituants en  $p'$ , n'augmentant pas la participation de II, mais capables de renforcer cependant par des forces de valence secondaire l'interaction dipolaire labile et de participation fractionnaire accroîtront également l'activité. C'est ce qu'on observe en effet, car



sont plus actifs que



Il est cependant raisonnable de penser que des effets stériques peuvent limiter l'influence favorable des substituants en  $p'$ . Ainsi on peut s'attendre à ce que l'activité cancérigène d'un DAB 4'-alkylé décroisse après avoir dépassé une certaine longueur optimale de la chaîne. De même, le caractère hydrophile semble également jouer comme facteur limitant de l'activité. On explique ainsi le rétablissement de l'activité de certains dérivés hydroxylés inactifs du DAB et des hydrocarbures polycycliques, par méthylation des hydroxyles. L'absence de co-association des groupes méthoxy avec les molécules d'eau diminue, en effet, le caractère hydrophile.

5. *En conclusion*, l'aptitude des positions  $p$  et  $p'$ , ou des positions correspondantes, de contracter des liaisons fortes de valence secondaire paraît être un facteur structural de première importance dans l'activité cancérogène. Cette manière de voir est, en quelque sorte, une forme explicite du « principe para » introduit par H. Druckrey <sup>(13)</sup>, puis N. P. Buu-Hoï <sup>(14)</sup>.

Une des conséquences de cette hypothèse serait que l'existence d'un système ininterrompu de doubles liaisons conjuguées n'est nécessaire pour l'activité que dans les composés ne portant pas de substituants favorisants en  $p'$ . De même, le groupe amine serait substituable, sans perte totale de l'activité, par d'autres donneurs d'électrons n'augmentant cependant pas l'hydrosolubilité du composé, tels que  $\text{CH}_3\text{O}-$  ou  $\text{F}-$  par suite de son effet isomère.

Enfin, la participation importante des liaisons de valence secondaire expliquerait également la nécessité de la coplanéité moléculaire. En effet, la non-planéité d'une part augmentera la distance à travers laquelle les forces d'attraction devront opérer, et d'autre part, elle diminuera la participation de la formule limite quinonoïde  $p-p'$ .

<sup>(1)</sup> J. C. ARCOS et M. ARCOS, *Naturwiss.*, **44**, 1957, p. 332.

<sup>(2)</sup> J. C. ARCOS et M. ARCOS, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).

<sup>(3)</sup> J. C. ARCOS et M. ARCOS, *Rev. Fermentations*, **11**, 1956, p. 127.

<sup>(4)</sup> N. P. BUU-HOÏ, *Acta Un. Intern. Cancer*, **7**, 1950, p. 68.

<sup>(5)</sup> J. A. MILLER, E. C. MILLER et G. C. FINGER, *Cancer Res.*, **17**, 1957, p. 387.

<sup>(6)</sup> E. V. BROWN et coll., *Cancer Res.*, **14**, 1954, p. 22.

<sup>(7)</sup> J. A. HENRY et coll., *Nature*, **173**, 1955, p. 1131.

<sup>(8)</sup> J. A. MILLER et coll., *Cancer Res.*, **15**, 1955, p. 188.

<sup>(9)</sup> J. A. MILLER et E. C. MILLER, *Cancer Res.*, **12**, 1952, p. 283.

<sup>(10)</sup> ELLIS V. BROWN, communication personnelle.

<sup>(11)</sup> E. C. MILLER et coll., *Cancer Res.*, **16**, 1956, p. 525.

<sup>(12)</sup> D. F. CHEESMAN, *Biochem. J.*, **56**, fasc. 13, 1954.

<sup>(13)</sup> *Arzneimittelforsch.*, **2**, 1952, p. 503.

<sup>(14)</sup> *Arzneimittelforsch.*, **4**, 1954, p. 531.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

## ERRATA.

(Comptes rendus du 3 juin 1957.)

Note présentée le 27 mai 1957, de M. *André Durif*, Sur quelques composés isomorphes de l'eulytine :

Page 2815, 15<sup>e</sup> ligne, au lieu de  $T_d^6 - 1\bar{4}3\ d$ , lire  $T_d^6 - 1\bar{4}3\ d$ .

» » 16<sup>e</sup> ligne, au lieu de  $a = 12\ 274$ , lire  $a = 10\ 274$ , et au lieu de  $a = 10\ 298$ , lire  $a = 10\ 298$ .

Page 1815, 18<sup>e</sup> à 22<sup>e</sup> lignes, l'ensemble des formules doit être disposé comme suit :

(0, 0, 0); (1/2, 1/2, 1/2) +  
 12 Si en (a) 3/8, 0, 1/4; 1/8, 0, 3/4;  $\mathcal{Q}$   
 16 Bi en (c)  $x, x, x; 1/2 + x, 1/2 - x, \bar{x}; \mathcal{Q}$   
 $1/4 + x, 1/4 + x, 1/4 + x; 3/4 + x, 1/4 - x, 3/4 - x; \mathcal{Q}$   
 avec  $x = 0,0835$   
 48 O en (e)  $x, y, z; 1/2 + x, 1/2 - y, \bar{z}; \bar{x}, 1/2 + y, 1/2 - z; \mathcal{Q}$   
 $1/2 - x, \bar{y}, 1/2 + z; 1/4 + y, 1/4 + x, 1/4 + z; 3/4 + y, 1/4 - x, 3/4 - z; \mathcal{Q}$   
 $3/4 - y, 3/4 + x, 1/4 - z; 1/4 - y, 3/4 - x, 3/4 + z; \mathcal{Q}$   
 avec  $x = -0,035, y = 0,125, z = 0,284$ .

Page 2815, dernière ligne, au lieu de  $Z = 4U_x = 1\ 166\ 6\ \text{\AA}^3$ , lire  $Z = 4, U_x = 1\ 166,6\ \text{\AA}^3$ .

(Comptes rendus du 1<sup>er</sup> juillet 1957.)

Note présentée le 24 juin 1957, de M. *Constantin Corduneanu*, Systèmes différentiels admettant des solutions bornées :

Page 21, 20<sup>e</sup> ligne, au lieu de  $\partial f_i / \partial y_n$ , lire  $\partial f_i / \partial y_i$ .

» » , 24<sup>e</sup> ligne, au lieu de

$$(B) \quad 0 < m \frac{\partial f_i}{\partial y_i} \leq M,$$

lire

$$(B) \quad 0 < m \leq \frac{\partial f_i}{\partial y_i} \leq M.$$

Page 21, entre les 30<sup>e</sup> et 31<sup>e</sup> lignes, il faut placer la ligne suivante :

$$(2) \quad K \leq mH.$$


---

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AOUT 1957.

(Suite.)

Extraits de *The Physical Review*, Vol. 53, n° 12, 1938; *Excitation of Nuclei by Bombardment with Charged Particles*, by VICTOR WEISSKOPF. Vol. 56, 1939 : *On the Self-Energy and the Electromagnetic Field of the Electron*, by VICTOR WEISSKOPF. Vol. 59, n° 3, 1941 : *Note on the Radiation Properties of Heavy Nuclei*, by VICTOR WEISSKOPF. Vol. 71, n° 3, 1947 : *On the Scattering and Absorption of Particles by Atomic Nuclei*, by HERMAN FESHBACH, D. C. PEASLEE, VICTOR WEISSKOPF. Vol. 71, n° 5, 1947 : *The Decay of Negative Mesotrons in Matter*, by E. FERMI, E. TELLER, VICTOR WEISSKOPF. Vol. 72, n° 6, 1947 : *On the Production Process of Mesons*, by VICTOR WEISSKOPF. Vol. 72, n° 10, 1947 : *Measurement of Transport and Inelastic Scattering Cross Sections for Fast Neutrons. I. Method*, by H. H. BARSCHALL, J. H. MANLEY, VICTOR WEISSKOPF. Vol. 75, n° 8, 1949 : *The Electromagnetic Shift of Energy Levels*, by J. B. FRENCH, VICTOR WEISSKOPF. Vol. 76, n° 11, 1949 : *A Schematic Theory of Nuclear Cross Sections*, by HERMAN FESHBACH, VICTOR WEISSKOPF. Vol. 77, n° 1, 1950 : *The Influence of Nuclear Structure on the Hyperfine Structure of Heavy Elements*, by AAGE BOHR, VICTOR WEISSKOPF. Vol. 77, n° 3, 1950 : *Theory of Impurity Scattering in Semi-conductors*, by E. CONWELL, VICTOR WEISSKOPF. Vol. 83, n° 5, 1951 : *Radiative Transition Probabilities in Nuclei*, by VICTOR WEISSKOPF. Vol. 90, n° 1, 1953 : *The Formation of a Compound Nucleus in Neutron Reactions*, by HERMAN FESHBACH, CHARLES E. PORTER, VICTOR WEISSKOPF. Vol. 94, n° 2, 1954 : *The Scattering of Electromagnetic Waves by Turbulent Atmospheric Fluctuations*, by F. VILLARS, VICTOR WEISSKOPF. Vol. 96, n° 2, 1954 : *Model for Nuclear Reactions with Neutrons*, by HERMAN FESHBACH, CHARLES E. PORTER, VICTOR WEISSKOPF; 15 fasc. ou feuilles 27 cm.

*On the Theory of the Electric Resistance of Metals*, by VICTOR F. WEISSKOPF, in *American Journal of Physics*. Vol. 11, n° 1, 1943; 1 fasc. 27 cm.

Extraits de *Review of Modern Physics*. Vol. 17, nos 2 et 3, 1945 : *On the Shape of Collision-Broadened Lines*, by J. H. VAN VLECK, VICTOR F. WEISSKOPF. Vol. 21, n° 2, 1949 : *Recent developments in the Theory of the Electron*, by VICTOR F. WEISSKOPF; 2 fasc. dont 1 multicopié, 27 cm.

Extraits de *Science*. Vol. 113, n° 2926, 1951 : *Nuclear Model*, by VICTOR WEISSKOPF. Vol. 123, n° 3193, 1956 : *George Placzek, Theoretical Physicist*, by VICTOR F. WEISSKOPF. Vol. 125, n° 3249, 1957 : *Fall of Parity. Recent Discoveries related to Symmetry of Laws of Nature*, by L. S. RODBERG, VICTOR F. WEISSKOPF; 2 feuilles et 1 fasc. 26 cm.

(à suivre)

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 SEPTEMBRE 1957.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Président annonce le décès, survenu à Oslo, le 13 août 1957, de M. **CARL STØRMER**, Correspondant pour la Section d'Astronomie. Il invite l'Académie à se recueillir pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage est déposée par M. **CHARLES MAURAIN**.

*Notice nécrologique sur CARL STØRMER,*

par M. **CHARLES MAURAIN**.

**CARL STØRMER**, né en 1874, est mort le 13 août 1957 à Oslo. Il était universellement connu par ses travaux sur les aurores polaires.

Mathématicien d'origine, il s'est intéressé aux expériences de son compatriote Birkeland relatives à l'action d'un aimant sur les rayons cathodiques, par laquelle ce physicien cherchait à expliquer les aurores. Størmer a étudié mathématiquement l'action du champ magnétique terrestre sur des particules électrisées émises par le Soleil, se proposant de voir si les trajectoires de ces particules au voisinage de la Terre s'apparentent aux rayons des aurores; ce fut un travail très considérable, qu'il a étendu et perfectionné à diverses reprises. En même temps que ces études théoriques, Størmer entreprit sur l'observation des aurores des recherches qui ont complètement renouvelé le sujet, apportant des précisions qui faisaient défaut jusque-là; ayant établi un matériel photographique spécialement adapté aux aurores, il créa en Norvège un réseau de stations reliées par téléphone, où l'on prenait des photographies simultanées d'une même aurore; les clichés permettent de restituer la forme exacte et l'altitude de chaque détail. L'admirable documentation qu'il a ainsi réunie est fondamentale pour tous les travaux relatifs aux aurores, dont l'interprétation pose encore bien des problèmes.



L'organisation établie par Størmer lui a permis, accessoirement, l'étude de divers autres phénomènes, par exemple des nuages nacrés observés entre 20 et 30 km d'altitude, et des nuages lumineux qui se forment vers 80 km.

Størmer a été professeur à l'Université d'Oslo et Directeur de l'Institut d'Astrophysique théorique. Il avait fait une partie de ses études en France et a conservé avec notre pays les relations les plus cordiales; il y est revenu souvent, a envoyé fréquemment des Notes aux *Comptes rendus*, et publié en français bon nombre de ses plus importants travaux. Il était Correspondant de l'Académie pour la Section d'Astronomie depuis 1947, et Correspondant du Bureau des Longitudes depuis 1946.

M. ALBERT PÉRARD, qui est le délégué de l'Union Internationale de Physique Pure et Appliquée au Comité Consultatif pour la Définition du Mètre auprès du Comité International des Poids et Mesures, croit devoir mettre l'Académie au courant de l'importante recommandation à laquelle est parvenu ce Comité Consultatif dans la session qu'il vient de tenir du 23 au 25 septembre.

On sait <sup>(1)</sup> que, dans sa précédente réunion, en septembre 1953, ce Comité Consultatif avait déjà reconnu l'intérêt que présenterait une définition du mètre au moyen d'une longueur d'onde lumineuse, spécifiée par deux termes spectraux d'un atome, dont le spectre serait dépourvu de structure hyperfine et ne serait soumis à aucune influence perturbatrice, la propagation se faisant dans le vide, et la continuité de l'unité étant assurée par l'emploi, comme intermédiaire, de la moyenne des valeurs jusqu'alors obtenues pour la longueur d'onde de la raie rouge du cadmium, moyenne qui d'ailleurs coïncidait exactement par un hasard heureux avec la valeur donnée jadis par Benoît-Fabry-Perot.

Cette fois-ci encore, la correspondance échangée entre les divers membres du Comité avait fait mûrir la question. En particulier, sur la demande de son nouveau président, M. Howlett, Directeur de la Division de Physique Appliquée au National Research Council du Canada, il avait été convenu que l'on chercherait, non pas la solution ultime définitive, qu'aucune autre ne pourrait plus ensuite surclasser, mais seulement une définition qui apporterait une amélioration « substantielle » par rapport au prototype actuel.

Dans ce sens, les propositions en présence étaient les suivantes :

Les physiciens des États-Unis d'Amérique préconisaient une raie de l'isotope 198 du mercure. Ceux de l'U.R.S.S. voulaient le rouge de l'isotope 114 du cadmium. Quant aux physiciens du Bureau International des Poids et Mesures, de l'Allemagne, du Royaume-Uni, du Japon, et du

Canada, leurs préférences allaient aux raies du krypton refroidi dans l'azote liquide, en particulier à la raie orangée du krypton 86.

Voici sur la longueur d'onde de cette dernière raie les résultats qui avaient été obtenus :

*Longueur d'onde dans le vide trouvée par les divers expérimentateurs  
sur le krypton orangé.*

Bureau International des Poids et Mesures.....	$0,605\,780\,21_1$	0
Physikalisch-Technische Bundesanstalt (Allemagne).....	$23_3$	+2
National Physical Laboratory (Royaume-Uni).....	$21$	0
Central Inspection Institute of W. and M (Japon).....	$21$	0
National Research Council { par interféromètre Perot-Fabry.	$21$	0
(Canada) { par interféromètre Michelson...	$19$	-2
Moyenne.....	$0,605\,780\,21$	

A la dernière colonne ci-dessus sont notés les écarts sur le dernier chiffre inscrit, par rapport à la moyenne.

Après une discussion serrée, parfois passionnée, et à la suite de la démonstration d'une expérience au laboratoire du Bureau International, les savants américains et soviétiques ont accepté de se rallier entièrement à l'avis de la majorité; et c'est à l'unanimité qu'a été votée la recommandation finale tendant à définir le mètre comme égal, par convention, à  $1\,650\,763,73$  fois la longueur d'onde dans le vide de la radiation orangée du krypton 86.

La précision de la définition que donne actuellement la règle en platine iridié est de l'ordre de 1 à 2 dix-millionièmes, ( $1$  à  $2 \cdot 10^{-7}$ ); la précision de la définition conforme à la recommandation précédente atteindrait quelques millièmes de millionième (quelques  $10^{-9}$ ).

Bien entendu, encore une fois, ce n'est là qu'une « recommandation » du conseiller spécialisé. Cette recommandation sera présentée au Comité International des Poids et Mesures. Celui-ci doit se réunir en 1958, sous la présidence de notre confrère M. Danjon, qui assistait d'ailleurs à la session du Comité Consultatif. Si, comme il est à supposer, le Comité International fait sienne cette recommandation, la diffusion en sera organisée aussitôt entre tous les États adhérents à la Convention du Mètre, qui, après consultation des organismes qualifiés de leur pays, pourront donner à leurs représentants officiels les instructions nécessaires pour que la décision finale soit prise au sein de la Onzième Conférence Générale des Poids et Mesures de 1960. Celle-ci aurait alors à fixer la date où serait substituée la longueur d'onde à la règle de platine, pour la définition de l'unité de longueur, substitution qui laisserait intacte et inchangée l'unité elle-même, le mètre.

Au moment où l'opinion mondiale consacre la supériorité des raies

du krypton, dont la finesse extrême permet la visibilité des interférences à très grandes différences de marche, il convient de rappeler que dès 1912-1913, deux Français, Buisson et Fabry <sup>(2)</sup>, avaient révélé cette supériorité, que déjà ils accentuaient en plongeant le tube émetteur dans l'air liquide. Ils observaient alors des interférences à l'ordre de 950 000, correspondant à une différence de marche de 53 cm.

Enfin, en ce qui concerne le Bureau International des Poids et Mesures, qui verrait ainsi se répandre à la disposition de tous sur la terre entière, l'un des étalons internationaux qu'il est encore seul à détenir, on se tromperait grandement si l'on pensait que son prestige mondial s'en trouverait amoindri. La part qu'il a prise dans les travaux qui ont abouti à la recommandation en question, et, en particulier, les expériences si convaincantes de M. Terrien, qui ont finalement entraîné l'unanimité, auront au contraire élevé son autorité à un niveau qu'il n'avait peut-être pas encore connu.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 585.

<sup>(2)</sup> *J. Phys. Rad.*, 5<sup>e</sup> série, 2, 1912, p. 450 et *Comptes rendus*, 136, 1913, p. 946.

#### MÉDECINE. — *Extraits embryonnaires.*

Note de M. LÉON BINET et M<sup>me</sup> COLETTE JERAMEC-TCHERNIA.

Durant plusieurs années, dans notre service de recherches physiopathologiques de l'Hôpital Necker, nous nous sommes attachés à l'étude biologique des extraits embryonnaires. Après des essais favorables obtenus avec un extrait embryonnaire de poulet, nous avons perfectionné notre technique et étendu nos explorations.

Actuellement nous utilisons un extrait obtenu en traitant des embryons de bovidés. Cet extrait offre ceci de particulier qu'au cours de sa préparation, il n'est jamais porté à une température de plus de 8° C <sup>(1)</sup>.

Les manipulations sont faites avec des techniques utilisées en milieu chirurgical. Les utérus ayant été recueillis dans des récipients stériles, les embryons sont prélevés aseptiquement et la pulpe obtenue rendue fluide par passage dans un mixeur stérile réfrigéré.

Par mesure de sécurité, la solution embryonnaire est mélangée à parties égales avec la solution isotonique bactériostatique dont la formule suit :

Chlorure de sodium.....	7,00 g
Parahydroxybenzoate de méthyle.....	3,00 g
Parahydroxybenzoate de propyle .....	0,60 g
Eau distillée apyrogène.....	q.s.p. 1000 ml

L'ensemble subit alors une filtration stérilisante, puis une lyophilisation.

Pour l'emploi thérapeutique ou expérimental, le produit lyophilisé est dissous dans de l'eau distillée stérile en proportion convenable, en vue d'injections sous-cutanées.

L'adjonction à la solution bactériostatique ne modifie en rien les propriétés biochimiques de l'extrait embryonnaire, comme le prouve le titrage biologique sur *Hemophilus Influenzæ*.

On sait que ce germe exige pour se développer la présence dans le milieu de culture des facteurs X et V, ordinairement fournis par l'adjonction de sang ou d'extrait globulaire.

L'extrait embryonnaire contient ces deux facteurs en abondance : il faut une moins grande quantité de cet extrait que de sang ou d'extrait globulaire pour permettre la culture.

Ceci fournit une méthode de titrage de l'activité de l'extrait embryonnaire.

L'extrait additionné de bactériostatique selon la méthode indiquée, et l'extrait simplement dissous dans l'eau distillée montrent la même activité vis-à-vis du germe test : la culture en bouillon peptoné est permise par la même dose de l'un ou de l'autre.

En revanche, le bactériostatique est efficace : les bactériesensemencées dans la solution thérapeutique ne peuvent se développer.

Quels sont les *résultats* obtenus avec l'emploi d'un tel extrait ?

Avec Claude Bétourné, en utilisant nos premières préparations, nous avons été frappés par une action sensible sur l'état psychique de certains grands vieillards déficients, par un effet heureux sur la force musculaire et par une accélération de la vitesse de cicatrisation de l'ulcère de jambe.

Notre préparation nouvelle nous a permis d'entreprendre une série d'observations sur l'effet du traitement embryonnaire, exploré par des recherches biochimiques et hématologiques.

Quels sont les tests que nous préconisons ?

Nous croyons devoir retenir ici trois séries d'examens :

— *Le dosage du glutathion sanguin.* Nos examens antérieurs nous ont montré l'intérêt du rapport du taux du glutathion total (pour 100 g de sang) au nombre de globules rouges, exprimé en prenant la centaine de mille pour unité; chez l'adulte normal, ce rapport est égal à 0,86 <sup>(2)</sup>; chez les sujets âgés il s'élève : 1,18, 1,34, 1,46 <sup>(3)</sup>;

— *La numération des éosinophiles dans le sang circulant.* L'éosinophilie sanguine de l'adulte normal varie entre 300 et 400; notre moyenne est de 315 par microlitre. Nous avons observé une éosinopénie sanguine en rapport avec le degré de sénilité : 42, 35, 20 <sup>(4)</sup>;

— *La détermination soignée du Métabolisme de Base et de la Dépense de Fond.* Leur valeur diminue et quelquefois considérablement, chez les vieillards. De 36 à 38 cal chez le sujet adulte normal, le métabolisme basal

peut tomber à 25, à 20 cal chez le sénescant; la dépense de fond, au lieu d'être de 1 600 à 1 400 cal, peut être de 1 000, 880, 755 cal chez le grand vieillard <sup>(5)</sup>.

Avec l'assistance de François Cottenot, nous avons observé sous l'influence d'injections sous-cutanées de l'extrait embryonnaire, quelquefois une élévation du Métabolisme de Base et de la Dépense de Fond, dans certains cas une augmentation du nombre des éosinophiles du sang, mais surtout une correction du rapport Glutathion total/Globules rouges, ce rapport élevé chez les sénescants a diminué avec le traitement réalisé; il est souvent resté normal après arrêt du traitement.

De tels faits semblent bien démontrer l'effet favorable et puissant de la thérapeutique embryonnaire appliquée à des hommes sénescants. Nous n'hésitons pas à conclure que l'organisme humain, avancé en âge, bénéficie de l'introduction, dans cet organisme, d'un extrait embryonnaire préparé d'une façon telle que le produit garde toute l'activité, que ses propriétés physiologiques restent entières.

(<sup>1</sup>) Extrait préparé par l'Institut Mérieux.

(<sup>2</sup>) *Bull. Acad. nat. Méd.*, 125, nos 26 et 27, 1941, p. 61.

(<sup>3</sup>) *C. R. Soc. Biol.*, 136, 1942, p. 206.

(<sup>4</sup>) *La Presse Médicale*, 59, n° 16, 1951, p. 305.

(<sup>5</sup>) *Bull. Acad. nat. Méd.*, 126, 1942, p. 203 et 129, 1945, p. 447 et *La Presse Médicale*, 59, n° 28, 1951, p. 557.

### DÉSIGNATIONS.

M. **JOSEPH PÉRÈS** est désigné pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu à Dijon les 12, 13 et 14 octobre 1957, à l'occasion de l'inauguration de la nouvelle Faculté des sciences.

### CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Traité des substitutions et équations algébriques*, par CAMILLE JORDAN (nouveau tirage);

2° *L'aspect moderne des mathématiques*, par M<sup>lle</sup> LUCIENNE FÉLIX. Préface et Commentaires de M. GEORGES BOULIGAND;

3° *Le cours de Pharmacie de Rouelle*, par P. LEMAY;

4° *Mémorial des sciences mathématiques*. Fasc. CXXXVI, *Problèmes sto-*

*chastiques posés par le phénomène de formation d'une queue d'attente à un guichet et par des phénomènes apparents*, par FELIX POLLACZEK;

5° Collection de logique mathématique. Série A, XIII, *Initiation à la logique*, par le R. P. DUBARLE;

6° *Conséquences physiques et géographiques de l'activité solaire*, par M. C. EIGENSON (en langue russe);

7° United States Department of Agriculture. *Soil and Crop Studies at the Big Spring (Texas) field Station 1916-1953. Production Research Report n° 1*;

8° National Academy of Sciences. *IGY (International Geophysical Year). Bulletin n° 1*;

9° *Universiteti i Tiranës*, Viti I, n° 1;

10° *Acclimatation des plantes* (en langue russe). Troudy botanitcheskogo Sada, Kiev, tome IV;

11° Československa Akademie Ved. *Studia Geophysica et Geodaetica*, n° 1;

12° Universidad de Buenos-Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. *Contribuciones Científicas, Serie C, Química*. Vol. I, n° 1.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur le module maximal de quelques fonctions transcendentes entières*. Note de MM. HANS KÜNZI et HANS WITTICH, présentée par M. Paul Montel.

1. Guidés par le problème de réciprocity, tel que M. R. Nevanlinna le présente dans sa théorie de la répartition des valeurs, nous avons examiné, dans différents travaux, les grandeurs qui sont caractéristiques pour un type particulier des catégories de surface, et notamment pour le type dont la représentation peut se faire par les réseaux de Speiser-Nevanlinna, à nombre fini d'extrémités monopériodiques ou bipériodiques <sup>(1)</sup>. Dans nos considérations, le théorème de déformation de Teichmüller-Wittich de la théorie des représentations quasi conformes occupait une position centrale. Selon ce théorème, il existe pour des représentations de ce genre qui transforment le plan  $z \neq \infty$  sur le plan  $w \neq \infty$  la relation

$$(1) \quad |w(z)| = A|z|(1 + \varepsilon(z))$$

avec  $\varepsilon(z) \rightarrow 0$  si  $|z| \rightarrow \infty$ , à condition que l'intégrale

$$(2) \quad \iint_{|z| > r_0} (D_{z/w} - 1) d \log \sigma_z$$

converge,  $D_{z/w}$  indiquant la dilatation. Ce type de représentations quasi conformes est dit « presque conforme ». La relation (1) montre qu'en particulier un grand cercle du plan des  $z$  est transformé en une courbe du plan des  $w$  qui ne diffère que très peu d'un cercle. On découpe de façon convenable



surface de Riemann est uniformisé en une demi-bande  $H$  par  $w = R\{e^z\}$  ( $R$  indique une fonction rationnelle particulière de  $e^z$ ). En utilisant des représentations presque conformes, nous obtenons dans un plan  $z = x + iy$  le demi-plan qui est donné dans la figure 2a. Ce demi-plan est représenté par la fonction  $Z = z^2$  dans un nouveau plan  $Z = X + iY$ ; on obtient ainsi une juxtaposition exacte des deux bords libres, c'est-à-dire du demi-axe des  $x$

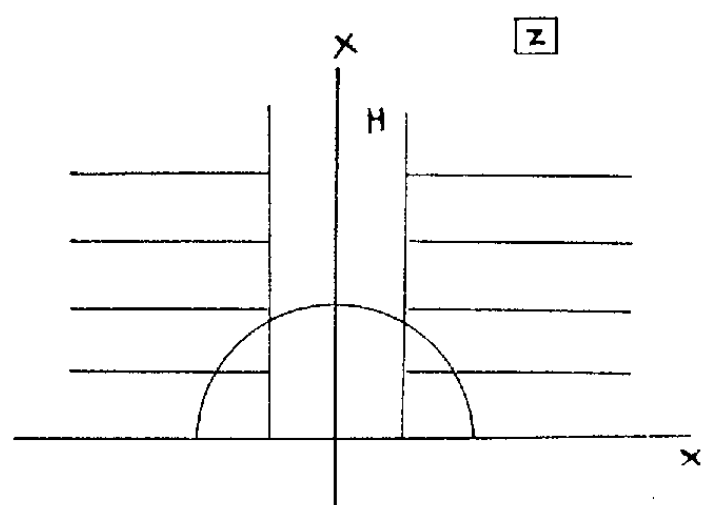


Fig. 2a

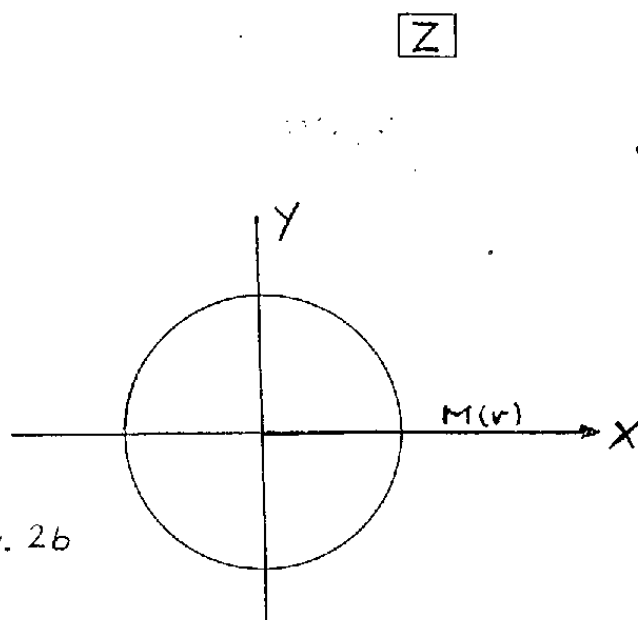


Fig. 2b

négatifs et du demi-axe des  $x$  positifs. Les plans des  $z$ , respectivement des  $Z$ , démontrent clairement qu'il s'agit ici — en ce qui concerne le module maximal — d'une situation analogue à celle que nous avons rencontrée pour  $S_1$ . La fonction admet ce module maximal sur un rayon du plan des  $Z$  qui, par notre uniformisation, vient se placer sur l'axe des  $X$  positifs (fig. 2b).

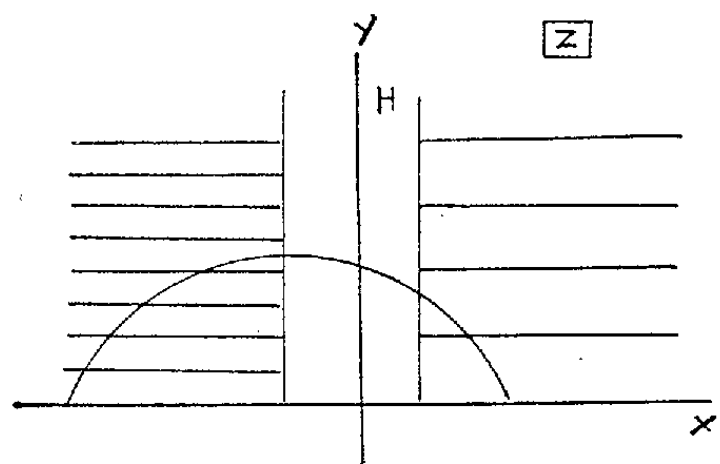


Fig. 3a

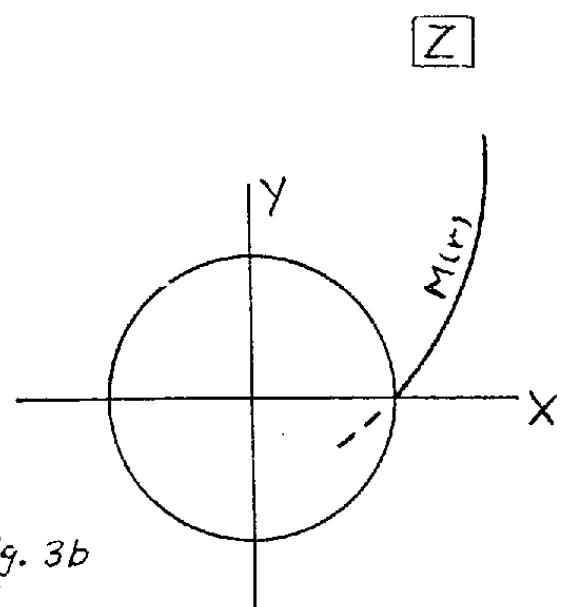


Fig. 3b

D'après le théorème de M. P. Belinsky, le module maximal est alors également admis dans l'image conforme sur un rayon.

La situation n'est pas la même pour  $S_3$  de la figure 1a. La représentation dans le plan des  $z$  est analogue à celle qui était utilisée pour  $S_2$  (fig. 3a). Mais puisque le réseau est asymétrique par rapport aux deux bords, il faut que dans le passage au plan des  $Z$  (fig. 3b) nous employions la représentation à



spirale (3), avec les constantes  $a = 1/2$  et  $b = -\log 3 (2\pi)^{-1}$ . Nous en déduisons, toujours en utilisant le théorème de Belinsky, que la fonction transcendante entière  $w = w(\zeta)$  donnée par  $S_3$  admet les maxima de son module sur une ligne qui, pour  $|\zeta| \rightarrow \infty$ , diffère aussi peu que l'on veut d'une *spirale logarithmique*.

Dans un travail plus détaillé, nous nous occuperons d'exemples plus généraux et nous aborderons également la question de la répartition des zéros de ces fonctions.

(<sup>1</sup>) H. WITTICH, *Ergebn. der Mathematik*, Heft 8, Springer 1955; H. KÜNZI, *Comm. Math. Helv.*, 29, 1955.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Ensembles récursivement mesurables et ensembles récursivement ouverts ou fermés*. Note (\*) de MM. GEORG KREISEL et DANIEL LACOMBE, présentée par M. René Garnier.

Définition d'un ensemble *récursivement mesurable* : ensemble tel que la mesure de son intersection avec un segment quelconque soit une fonction récursive de ce segment. Propriétés des ensembles récursivement mesurables. Propriétés des ensembles à la fois récursivement mesurables et récursivement ouverts ou fermés.

1. *Notations*. — Nous désignerons par  $\mathbf{Q}$  l'ensemble des nombres rationnels, par  $\mathbf{R}$  l'ensemble des nombres réels, par  $\mathbf{S}$  le segment réel  $[0, 1]$ , et par  $\mathbf{\Omega}$  l'ensemble des intervalles ouverts de  $\mathbf{S}$  à extrémités rationnelles.

Les ensembles dont il sera question ici seront toujours (sauf avis contraire) des sous-ensembles de  $\mathbf{S}$ .

Étant donné un ensemble  $E$  mesurable au sens de Lebesgue, nous désignerons sa mesure par  $\text{mes}(E)$ , et nous désignerons par  $\mathbf{m}_E$  la fonction réelle définie sur  $\mathbf{S}$  par  $\mathbf{m}_E(x) = \text{mes}(E \cap [0, x])$ . On a  $\text{mes}(E) = \mathbf{m}_E(1)$ .

2. *Définition*. — Un ensemble mesurable  $E$  sera dit *récursivement mesurable* si la fonction correspondante  $\mathbf{m}_E$  est récursive.

Il résulte immédiatement de cette définition que le complémentaire d'un ensemble récursivement mesurable est récursivement mesurable.

*Remarque*. — Soit  $E$  un ensemble mesurable, et soit  $(x_n)$  une suite d'éléments de  $\mathbf{S}$  récursive et dense sur  $\mathbf{S}$ . La fonction  $\mathbf{m}_E$ , étant continue, est entièrement déterminée par la suite des valeurs  $(\mathbf{m}_E(x_n))$ . On démontre sans difficulté (en utilisant le fait que  $\mathbf{m}_E$  est non-décroissante, ou le fait que sa pente est bornée) que si la suite  $(\mathbf{m}_E(x_n))$  est récursive, la fonction  $\mathbf{m}_E$  est récursive.

3. THÉOREME I. — *Soit  $E$  un ensemble récursivement mesurable de mesure totale strictement positive. Il existe un nombre réel récursif qui est point de condensation de  $E$ .*

*Démonstration.* — Soit  $h$  un nombre rationnel tel que  $0 < h < \text{mes}(E)$ . Considérons le sous-ensemble  $\Theta$  de  $\Omega$  ainsi défini :

$$\omega \in \Theta \Leftrightarrow \text{mes}(E \cap \omega) > h \cdot \text{mes}(\omega).$$

$\Theta$  est récursivement énumérable [car, si  $\omega \in \Theta$ , on peut s'en apercevoir en calculant  $\text{mes}(E \cap \omega)$  avec une approximation suffisante]. Et  $S \in \Theta$ .

On a d'autre part (en désignant par  $\bar{\omega}$  l'adhérence de  $\omega$ ) :

$$(\alpha)(p) [\alpha \in \Theta \rightarrow (E\beta)(\beta \in \Theta \ \& \ \bar{\beta} \subset \alpha \ \& \ \text{mes}(\beta) < 2^{-p})].$$

On peut donc définir une suite réursive  $(\theta_n)$  d'éléments de  $\Theta$  telle que

$$(n) [\text{mes}(\theta_n) < 2^{-n} \quad \& \quad \bar{\theta}_{n+1} \subset \theta_n].$$

L'intersection de tous les  $\theta_n$  est alors réduite à un point  $x$ , qui est récursif d'après sa définition. Comme tout élément de  $\Theta$  contient une infinité non dénombrable de points de  $E$ ,  $x$  est un point de condensation de  $E$ .

4. *Définitions.* — Un ensemble  $E$  est dit *récursivement ouvert* s'il est la réunion d'une famille récursivement énumérable d'éléments de  $\Omega$ , et *récursivement fermé* si son complémentaire est récursivement ouvert. Les propriétés élémentaires des ensembles récursivement ouverts ou fermés ont été données précédemment dans une Note de l'un de nous <sup>(1)</sup>.

**THÉORÈME II.** — Soit  $E$  un ensemble récursivement ouvert. Pour que  $E$  soit récursivement mesurable, il faut et il suffit que  $\text{mes}(E)$  soit un nombre récursif.

*Démonstration.* — La condition est évidemment nécessaire. Montrons qu'elle est aussi suffisante.

On a par hypothèse  $E = \bigcup_{0 \leq n < \infty} \omega_n$ , où  $(\omega_n)$  est une suite réursive d'éléments de  $\Omega$ .

Posons  $E_n = \bigcup_{0 \leq i \leq n} \omega_i$ . La suite  $(\mathbf{m}_{E_n})$  est une suite réursive de fonctions réelles récurives (linéaires par morceaux).

D'autre part, la suite de nombre réels  $(\text{mes}(E_n))$  est réursive, non décroissante et converge vers  $\text{mes}(E)$ . Comme  $\text{mes}(E)$  est récursif par hypothèse, la suite  $(\text{mes}(E_n))$  est récursivement convergente <sup>(2)</sup>.

Or on a  $|\mathbf{m}_E(x) - \mathbf{m}_{E_n}(x)| \leq \text{mes}(E) - \text{mes}(E_n)$ . La suite  $(\mathbf{m}_E)$  est donc récursivement uniformément convergente, et sa limite  $\mathbf{m}_E$  est par conséquent réursive.

*Remarque.* — Par passage au complémentaire, on peut remplacer, dans l'énoncé de ce théorème, « récursivement ouvert » par « récursivement fermé ».

5. On démontre sans difficulté les deux théorèmes suivants :

**THÉORÈME III.** — Pour qu'un ensemble  $E$  soit récursivement ouvert et récursivement mesurable, il faut et il suffit qu'il existe une suite réursive  $(\omega_n)$

d'éléments (éventuellement empiétants) de  $\Omega$  telle qu'on ait  $E = \bigcup_{0 \leq n < \infty} \omega_n$  et que la série  $\sum_{n=0}^{\infty} \text{mes}(\omega_n)$  soit récursivement convergente.

THÉORÈME IV. — La réunion et l'intersection de deux ensembles récursivement ouverts (resp. fermés) et récursivement mesurables sont des ensembles récursivement ouverts (resp. fermés) et récursivement mesurables.

6. Des théorèmes I et II, on déduit immédiatement :

THÉORÈME V. — Soit  $E$  un ensemble récursivement ouvert tel que  $\text{mes}(E)$  soit un nombre récursif strictement inférieur à 1. Il existe alors un nombre récursif de  $\mathbf{S}$  qui n'appartient pas à  $E$ .

Remarque. — Ce nombre peut s'obtenir récursivement à partir de  $E$  (c'est-à-dire du sous-ensemble de  $\Omega$  qui définit  $E$ ) et du nombre  $\text{mes}(E)$ . Des remarques analogues sont valables pour les théorèmes précédents.

7. Le théorème V admet la contre-partie suivante (qui implique aussi l'existence d'un ensemble récursivement ouvert non récursivement mesurable) <sup>(3)</sup> :

THÉORÈME VI. — Quel que soit le nombre positif  $h$ , il existe un ensemble récursivement ouvert  $E$  contenant tous les nombres récursifs de  $\mathbf{S}$  et tel qu'on ait  $\text{mes}(E) < h$ .

Démonstration. — Soit  $\mathbf{N}$  l'ensemble des entiers naturels. Considérons l'ensemble de toutes les semi-fonctions récursives définies sur des sous-ensembles de  $\mathbf{N}$  et à valeurs dans l'ensemble  $\{0, 1\}$  (« partial recursive characteristic functions »). Pour  $e \in \mathbf{N}$ , nous désignerons par  $\varphi_e$  celle de ces semi-fonctions dont un nombre de Gödel est  $e$ .

Soit  $k$  un entier fixe. Considérons le sous-ensemble récursivement énumérable  $K$  de  $\mathbf{N}$  ainsi défini :  $e \in K \Leftrightarrow (i)[i \leq k(e+1) \rightarrow \varphi_e(i) \text{ est défini}]$ .

Pour  $e \in K$ , considérons le nombre rationnel  $q_e = \sum_{i=0}^{k(e+1)} 2^{-i-1} \varphi_e(i)$ , et l'intervalle  $\omega_e = \mathbf{S} \cap ]q_e - 2^{-k(e+1)-1}, q_e + 2^{-k(e+1)-1}[$ . Posons enfin  $E = \bigcup_{e \in K} \omega_e$ .

$E$  contient manifestement tous les nombres récursifs de  $\mathbf{S}$ .

D'autre part, pour  $e \in K$ ,  $\text{mes}(\omega_e) \leq 2^{-k(e+1)}$ . Il en résulte que

$$\text{mes}(E) < \sum_{n=0}^{\infty} 2^{-k(n+1)} = \frac{2^{-k}}{1 - 2^{-k}}.$$

Il suffit par conséquent d'avoir choisi  $k$  tel que  $2^{-k}/(1 - 2^{-k}) < h$ .

Remarque. — Considérons les deux démonstrations classiques de la non-dénombrabilité du continu : la première basée sur le procédé diagonal, la seconde sur le fait qu'un ensemble dénombrable est de mesure nulle tandis que le segment  $[0, 1]$  a pour mesure 1. La première de ces démonstrations

admet une « traduction récursive » : le théorème énonçant la non-énumérabilité récursive de l'ensemble des fonctions caractéristiques récursives. Par contre, le théorème VI montre que la seconde démonstration n'admet pas de traduction récursive exacte.

(\*) Séance du 23 septembre 1957.

(<sup>1</sup>) D. LACOMBE, *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 1040.

(<sup>2</sup>) Cf. par exemple, D. LACOMBE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 838, § 5, th. III.

(<sup>3</sup>) Ce théorème VI peut aussi être considéré comme une forme renforcée d'un résultat de Kleene [cf. (<sup>1</sup>), t. VIII].

(Institut H. Poincaré, Paris, 5<sup>e</sup>;  
University of Reading, Reading, Angleterre.)

GÉOMÉTRIE ALGÈBRIQUE. — *Calcul différentiel sur les variétés algébriques en caractéristique non nulle*. Note (\*) de M. PIERRE CARTIER, présentée par M. Jacques Hadamard.

On définit sur une variété algébrique  $V$  la notion d'opérateur différentiel et divers fibrés attachés canoniquement à  $V$ . On donne un théorème sur l'intégrabilité complète de certains systèmes d'équations différentielles. Application aux groupes algébriques.

1. Soit  $A$  une algèbre commutative sur un corps  $k$ . Par définition, un opérateur différentiel d'ordre 0 dans  $A$  est une homothétie  $x \rightarrow ax$  ( $a \in A$  fixé); par récurrence sur  $n$ , l'opérateur  $k$ -linéaire  $D$  de  $A$  dans  $A$  sera appelé opérateur différentiel d'ordre  $\leq n$ , si pour tout  $a \in A$ , l'application  $x \rightarrow D(ax) - aD(x)$  est un opérateur différentiel d'ordre  $\leq n-1$  (<sup>1</sup>). Une dérivation n'est autre qu'un opérateur différentiel d'ordre  $\leq 1$  annulant 1. Les opérateurs différentiels dans  $A$  forment une  $k$ -algèbre, qui, si  $k$  est de caractéristique 0 et  $A$  un corps de type fini sur  $k$ , est engendrée par les dérivations et les homothéties; si  $k$  est de caractéristique  $p \neq 0$  et si  $A$  admet une  $p$ -base finie, un opérateur différentiel est un opérateur additif  $D$  vérifiant, pour  $h$  assez grand, l'identité  $D(x^{p^h}y) = x^{p^h}D(y)$ .

2. Si  $n$  et  $r$  sont des entiers  $> 0$ , on notera  $A_{n,r}$  l'algèbre des polynômes à coefficients dans  $k$  en  $X_1, \dots, X_r$ , sans terme constant et tronqués en degré  $> n$ ; on notera  $G_{n,r}$  le groupe des automorphismes de l'algèbre  $A_{n,r}$ .

Soit  $V$  une variété sans singularités sur le corps algébriquement clos  $k$ . Pour tout  $x \in V$ , on note  $\mathfrak{o}_x$  l'anneau local de  $x$ ,  $\mathfrak{m}_x$  l'idéal maximal de  $\mathfrak{o}_x$  et  $(E_n)_x$  l'ensemble des isomorphismes de  $A_{n,r}$  sur  $(A_n)_x = \mathfrak{m}_x / (\mathfrak{m}_x)^{n+1}$ . Soient  $u_1, \dots, u_r$  des fonctions rationnelles définies en tout point d'un ouvert  $U$  de  $V$  et telles que, pour tout  $x \in U$ , les fonctions  $u_i - u_i(x)$  engendrent l'idéal  $\mathfrak{m}_x$ ; il y a alors, pour  $x \in U$ , un isomorphisme unique  $f_x$  de  $A_{n,r}$  sur  $(A_n)_x$  appli-

quant  $X_i$  sur la classe de  $u_i - u_i(x)$ . Sur l'ensemble  $A_n$  somme des  $(A_n)_x$ , les « cartes »  $(f_x)_{x \in U}$  ainsi construites pour tous les systèmes  $\{u_1, \dots, u_r\}$  définissent une structure de fibré localement trivial de fibre type  $A_{n,r}$ , de groupe structural  $G_{n,r}$ . Par exemple,  $A_1$  n'est autre que le fibré des covecteurs tangents, dont les sections sont les 1-formes différentielles.

Le théorème suivant est bien connu dans le cas des formes différentielles et implique l'invariance birationnelle des plurigenres :

**THÉORÈME 1.** — *La variété  $V$  étant complète, soit  $E$  un fibré de base  $V$ , de groupe  $G_{n,r}$  opérant linéairement dans la fibre type  $F = k^N$  associé au fibré principal  $E_n$ . L'espace vectoriel sur le corps  $k(V)$  <sup>(2)</sup> (resp. le corps  $k$ ) formé des sections rationnelles (resp. partout définies) du fibré  $E$  est un « invariant birationnel ».*

3. Soit  $T_n$  le fibré dual de  $A_n$ ; on peut identifier  $(T_n)_x$  à l'ensemble des formes linéaires sur  $m_x$  nulles sur  $(m_x)^{n+1}$ . Pour toute section rationnelle  $D$  de  $T_n$  et toute fonction rationnelle  $f$  sur  $V$ , il y a une fonction rationnelle  $\tilde{D}f$  bien déterminée par la condition  $(\tilde{D}f)(x) = D_x(f - f(x))$  si  $f$  et  $D$  sont définies en  $x$ . L'application  $D \rightarrow \tilde{D}$  est une bijection de l'ensemble des sections rationnelles de  $T_n$  sur l'ensemble des opérateurs différentiels d'ordre  $\leq n$  du corps  $k(V)$ , qui annulent 1.

On pose  $T_x(V) = k \oplus \bigcup_{n \geq 0} (T_n)_x$ ; la somme directe  $T(V)$  des espaces  $T_x(V)$  ( $x \in V$ ) est l'espace des *distributions* sur  $V$ ; toute application rationnelle  $f: V \rightarrow W$  partout définie, définit une application  $f_*: T(V) \rightarrow T(W)$  et l'on peut identifier  $T(V \times W)$  et  $T(V) \otimes_k T(W)$ . Si  $V$  est affine,  $T(V)$  s'identifie à l'ensemble des formes linéaires sur l'anneau de coordonnées de  $V$ , nulles sur un idéal de codimension finie.

4. Nous supposons désormais le corps  $k$  de caractéristique  $p \neq 0$ . On peut alors montrer que les anneaux  $\mathfrak{o}_x$  ont une  $p$ -base.

**THÉORÈME 2.** — *Soit  $S$  un sous-fibré vectoriel du fibré  $T_n$ . On suppose que les opérateurs différentiels associés aux sections rationnelles de  $S$  forment une algèbre. Il existe alors sur l'ensemble  $V$  une structure de variété algébrique  $V/S$  et une seule pour laquelle l'application identique  $j$  de  $V$  soit une application rationnelle partout définie de  $V$  sur  $V/S$  et pour laquelle  $S$  soit le noyau de  $j_*: T_n(V) \rightarrow T_n(V/S)$ .*

Le corollaire suivant est l'analogie du théorème de Frobenius sur les systèmes de Pfaff complètement intégrables :

**COROLLAIRE.** — *Soit  $T$  un sous-fibré vectoriel de  $T_1$ ; on suppose que les sections rationnelles de  $T$  forment une  $p$ -algèbre de Lie de champs de vecteurs sur  $V$ . Il existe alors sur  $V$  une structure de variété  $V/T$  et une seule pour laquelle l'application identique  $j: V \rightarrow V/T$  soit rationnelle et partout définie et pour laquelle  $T$  soit le noyau de l'application linéaire tangente à  $j$ .*

5. Soit  $G$  un groupe algébrique défini sur le corps  $k$ . On peut munir  $T_e(G)$  <sup>(3)</sup> d'une structure d'hyperalgèbre au sens de <sup>(4)</sup> et qui, lorsque le groupe  $G$  est affine, se réduit à l'hyperalgèbre définie dans <sup>(5)</sup>. Si  $f: G \rightarrow H$  est un homomorphisme de groupes algébriques,  $f_*$  induit un homomorphisme d'hyperalgèbre de  $T_e(G)$  dans  $T_e(H)$ ; l'idéal  $f_*^{-1}(0)$  est l'idéal à gauche engendré par  $N^+$  <sup>(6)</sup> pour une sous-hyperalgèbre  $N$  bien déterminée, appelée « noyau » de  $f$ . De plus, au moyen des translations à gauche et à droite, on peut « trivialisier » les fibrés  $T_n$  de deux manières, qui ne coïncident que si  $G$  est commutatif.

THÉORÈME 3. — Soit  $N$  une sous-hyperalgèbre de dimension finie de  $T_e(G)$  telle que l'idéal  $T_e(G)N^+$  soit bilatère. Il existe sur l'ensemble  $G$  une structure de variété algébrique  $G/N$  et une seule, compatible avec la structure de groupe et pour laquelle les homomorphismes de  $G$  dans un groupe algébrique  $H$  dont le « noyau » contient  $N$  soient les homomorphismes rationnels de  $G/N$  dans  $H$ .

En particulier, on peut définir le quotient d'un groupe commutatif  $G$  par une  $p$ -sous-algèbre de Lie de la  $p$ -algèbre de Lie de  $G$  <sup>(7)</sup>. Le théorème 3 montre aussi que la classification des isogénies inséparables entre groupes algébriques est la même que celle des isogénies entre les groupes formels associés <sup>(8)</sup>. On a des résultats analogues au théorème 3 pour les espaces homogènes.

6. Soit  $\omega$  une 1-forme différentielle sur  $V$  à valeurs dans l'algèbre de Lie  $\mathfrak{g}$  de  $G$ . On suppose que, pour tous champs de vecteurs  $X, Y$  on a  $d\omega(X, Y) = [\omega(X), \omega(Y)]$  et l'on pose  $C\omega(X) = X^{p-1} \cdot \omega(X) - \omega(X^p) + \omega(X)^p$ . On a alors  $C\omega(X + Y) = C\omega(X) + C\omega(Y)$  et  $C\omega(fX) = f^p C\omega(X)$  pour  $f \in k(V)$ . Cette opération, lorsque  $G$  est le groupe additif à une variable, se réduit à l'opération introduite en <sup>(9)</sup>. On peut alors généraliser le critère donné en <sup>(9)</sup> pour les différentielles logarithmiques, en montrant que la condition nécessaire et suffisante pour que  $\omega$  soit image réciproque par une application rationnelle de  $V$  dans  $G$  de la forme différentielle invariante à droite canonique sur  $G$ , est que  $C\omega = 0$ . Ce résultat est aussi un critère d'intégrabilité d'une connexion sans courbure sur un espace fibré principal de base  $V$  et de groupe  $G$ .

(\*) Séance du 23 septembre 1957.

(1) Cette définition et les résultats du n° 1 sont dus à A. Grothendieck.

(2) On note  $k(V)$  le corps des fonctions rationnelles sur  $V$ .

(3) On note  $e$  l'élément neutre de tout groupe.

(4) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 540.

(5) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 322.

(6) On rappelle que  $N^+$  est l'idéal d'augmentation de l'hyperalgèbre  $N$ .

(7) Ce résultat est dû à Barsotti et J.-P. Serre.

(8) Cf. DIEUDONNÉ, *Amer. J. Math.*, 79, 1957, p. 331.

(9) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 426.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Points de rebroussement des surfaces et théorème de Gauss-Bonnet.* Note de M. NICIAS STAVROULAKIS, transmise par M. Georges Bouligand.

Comme suite à une Note étendant le théorème de Gauss-Bonnet aux surfaces présentant des points coniques en nombre fini, on développe une extension ultérieure pour le cas de surfaces ayant aussi des points de rebroussement.

1. *Introduction.* — Nous appellerons *point de rebroussement d'une surface*, un point  $O$  de la surface tel que toutes les courbes qui appartiennent à la surface et aboutissent à  $O$  admettent une demi-tangente commune  $OT$  en ce point. La surface peut présenter une grande diversité de formes au voisinage d'un point de rebroussement. Nous supposons ici qu'elle satisfait aux conditions suivantes : *a.* les intersections ( $u = \text{const.}$ ) de la surface avec les plans perpendiculaires à la demi-tangente  $OT$  sont des courbes simples fermées ordinaires; *b.* si  $v$  désigne l'arc sur une d'elles  $u = u_1$ , il est possible de choisir une famille de courbes ordinaires ( $v = \text{const.}$ ) aboutissant au point  $O$  et couvrant complètement la surface au voisinage de  $O$ .

En prenant comme lignes coordonnées les courbes ( $u = \text{const.}$ ) et les courbes ( $v = \text{const.}$ ), en prenant encore pour origine des vecteurs  $\vec{R}$  le point  $O$ , on met l'équation vectorielle de la surface sous la forme

$$\vec{R} = u \vec{e}_1 + u^{\tau+1} \vec{R}_1(u, v) \quad (u \geq 0, \tau \geq 1),$$

où  $\vec{e}_1$  est le vecteur unité définissant la demi-tangente  $OT$  et  $\vec{R}_1(u, v)$  une fonction satisfaisant à la condition  $\vec{e}_1 \vec{R}_1(u, v) \equiv 0$ .

En supposant que la fonction  $\vec{R}_1(u, v)$  admet des dérivées partielles continues des deux premiers ordres et en tenant compte de la relation  $\vec{e}_1 \vec{R}_1 \equiv 0$  qui entraîne  $\vec{e}_1 (\partial \vec{R}_1 / \partial u) \equiv 0$ ,  $\vec{e}_1 (\partial \vec{R}_1 / \partial v) \equiv 0$ , on obtient pour les coefficients du  $ds^2$  de la surface

$$E = \left( \frac{\partial \vec{R}}{\partial u} \right)^2 = 1 + u^{2\tau} e(u, v), \quad G = \left( \frac{\partial \vec{R}}{\partial v} \right)^2 = u^{2(\tau+1)} \left( \frac{\partial \vec{R}_1}{\partial v} \right)^2 = u^{2(\tau+1)} g(u, v),$$

$$F = \frac{\partial \vec{R}}{\partial u} \frac{\partial \vec{R}}{\partial v} = u^{2\tau+1} f(u, v),$$

où les fonctions  $e(u, v)$ ,  $f(u, v)$ ,  $g(u, v)$  admettent des dérivées premières continues. Comme les courbes ( $u = \text{const.}$ ) sont ordinaires, la dérivée  $\partial \vec{R}_1(u, v) / \partial u$  ne s'annule pour aucune valeur de  $v$ , si  $u > 0$ . On suppose qu'il en est de même pour  $u = 0$ . On aura alors pour toutes les valeurs considérées des  $u, v$  :  $g(u, v) > M$ , où  $M$  est un nombre positif convenablement choisi.

2. *Une propriété de l'intégrale de surface de la courbure.* — La courbure totale  $K$  devient infinie pour  $u = 0$ . Toutefois, sous les hypothèses faites, l'intégrale  $\iint K dS$  a un sens dans toute portion de la surface contenant le point de rebroussement. Ceci résulte de ce que les quantités

$$D = (\vec{R}'_u \vec{R}'_v \vec{R}''_{uv}), \quad D' = (\vec{R}'_u \vec{R}'_v \vec{R}''_{uv}), \quad D'' = (\vec{R}'_u \vec{R}'_v \vec{R}''_{v^2})$$

peuvent s'écrire

$$D = u^{2\tau} \sigma(u, v), \quad D' = u^{2\tau+1} \sigma_1(u, v), \quad D'' = u^{2\tau+2} \sigma_2(u, v)$$

et que l'élément

$$K dS = \frac{DD'' - D'^2}{(EG - F^2)^{\frac{3}{2}}} du dv$$

prend en conséquence la forme  $K dS = u^{\tau-1} \varphi(u, v) du dv$ ,  $\tau \geq 1$ ,  $\varphi(u, v)$  étant une fonction bornée et continue.

3. *Le théorème de Bonnet pour une surface présentant des points de rebroussement.* — Nous avons donné dans une Note antérieure <sup>(1)</sup> la formule ci-après, qui généralise le théorème de Bonnet :

$$(n + 2m - 2)\pi = \sum_1^n \alpha_j + \int_1^n \frac{ds}{R_g} + \iint_1^n K dS = \sum_1^m \Phi_j$$

où  $(\Delta)$  est une portion de surface simplement connexe, possédant  $m$  points coniques :  $M_1, M_2, \dots, M_m$  et  $\Phi_j$ , ( $j = 1, 2, \dots, m$ ), l'angle du développement sur un plan de la nappe conique tangente au point  $M_j$ . Cette formule peut s'étendre au cas d'existence de points de rebroussement. Il suffit de substituer aux  $\Phi_j$  correspondant aux points de rebroussement la valeur zéro. Pour le voir, on peut, sans restreindre la généralité, se borner au cas d'un seul point de rebroussement  $O$  au voisinage duquel l'équation vectorielle de la surface peut se mettre sous la forme déjà considérée.

Soient  $(\Gamma)$ ,  $(\Gamma')$  deux courbes simples fermées ordinaires entourant le point  $O$  et limitant respectivement les domaines  $(\Delta)$ ,  $(\Delta')$ . En supposant que  $(\Gamma')$  est contenue tout entière dans  $(\Delta)$ , on obtient

$$\int_{\Gamma'} \frac{ds}{R_g} = \int_{\Gamma} \frac{ds}{R_g} + \iint_{\Delta - \Delta'} K dS.$$

Comme l'intégrale  $\iint_{\Delta} K dS$  a un sens, la  $\lim \int_{\Gamma'} ds/R_g$  existe quand la courbe  $(\Gamma')$  se réduit au point  $O$  par déformation continue. Pour le calcul effectif de cette limite on peut donc considérer une courbe  $(\Gamma')$  se déformant d'une manière particulière. En prenant, par exemple, les courbes  $(u = \text{const.})$  on obtient,



compte tenu d'une formule bien connue,

$$\frac{s'}{R_g} g \sqrt{g + (eg - f^2) u^{2\tau}} = u^\tau \left| \begin{array}{c} f \frac{\partial f}{\partial v} - \frac{1}{2} \left( 2(\tau + 1)g + u \frac{\partial g}{\partial u} \right) \\ g \qquad \qquad \qquad \frac{1}{2} \frac{\partial g}{\partial v} \end{array} \right|.$$

La condition  $g(u, v) > M$  nous permet d'en conclure  $\int_{\Gamma} ds/R_g \rightarrow 0$  quand  $u \rightarrow 0$ .

On a ainsi établi la relation  $\int_{\Gamma} ds/R_g + \iint_{\Delta} K dS = 0$  sous les conditions qui ont été précisées plus haut. C'est ce qu'il fallait démontrer.

*Exemple.* — Les axes  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$  étant rectangulaires, considérons la surface de révolution engendrée par la rotation, autour de  $Oz$ , d'un arc de courbe ordinaire  $[x = 0, y = z^{\tau+1}g(z), g(0) \neq 0]$  aboutissant à l'origine et tangent à l'axe  $Oz$  en  $O$ . L'origine est alors un point de rebroussement de la surface dont l'équation vectorielle s'écrit  $\vec{R} = z\vec{k} + z^{\tau+1}g(z)(\vec{i}\cos\varphi + \vec{j}\sin\varphi)$ ,  $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$  étant les vecteurs unitaires portés respectivement par les axes  $Ox, Oy, Oz$ . On a ici  $\vec{R}_1(z, \varphi) = g(z)(\vec{i}\cos\varphi + \vec{j}\sin\varphi)$  et puisque la dérivée

$$\frac{\partial \vec{R}_1(0, \varphi)}{\partial \varphi} = g(0)(-\vec{i}\sin\varphi + \vec{j}\cos\varphi)$$

ne s'annule pour aucune valeur de  $\varphi$ , la formule  $\int_{\Gamma} ds/R_g + \iint_{\Delta} K dS = 0$  est valable.

Une étude plus approfondie pour les points coniques et les points de rebroussement des surfaces pourrait se rattacher à un ordre d'idées plus général, concernant les espaces de Riemann à deux et même trois, quatre, etc. dimensions dans les cas d'existence de points singuliers isolés.

(<sup>1</sup>) *Annales Techniques*, fasc. 393-394, 1957, p. 101, (Athènes).

(53 rue Evg. Caravia, Athènes, Grèce.)

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Calcul automatique des polynômes caractéristiques.*

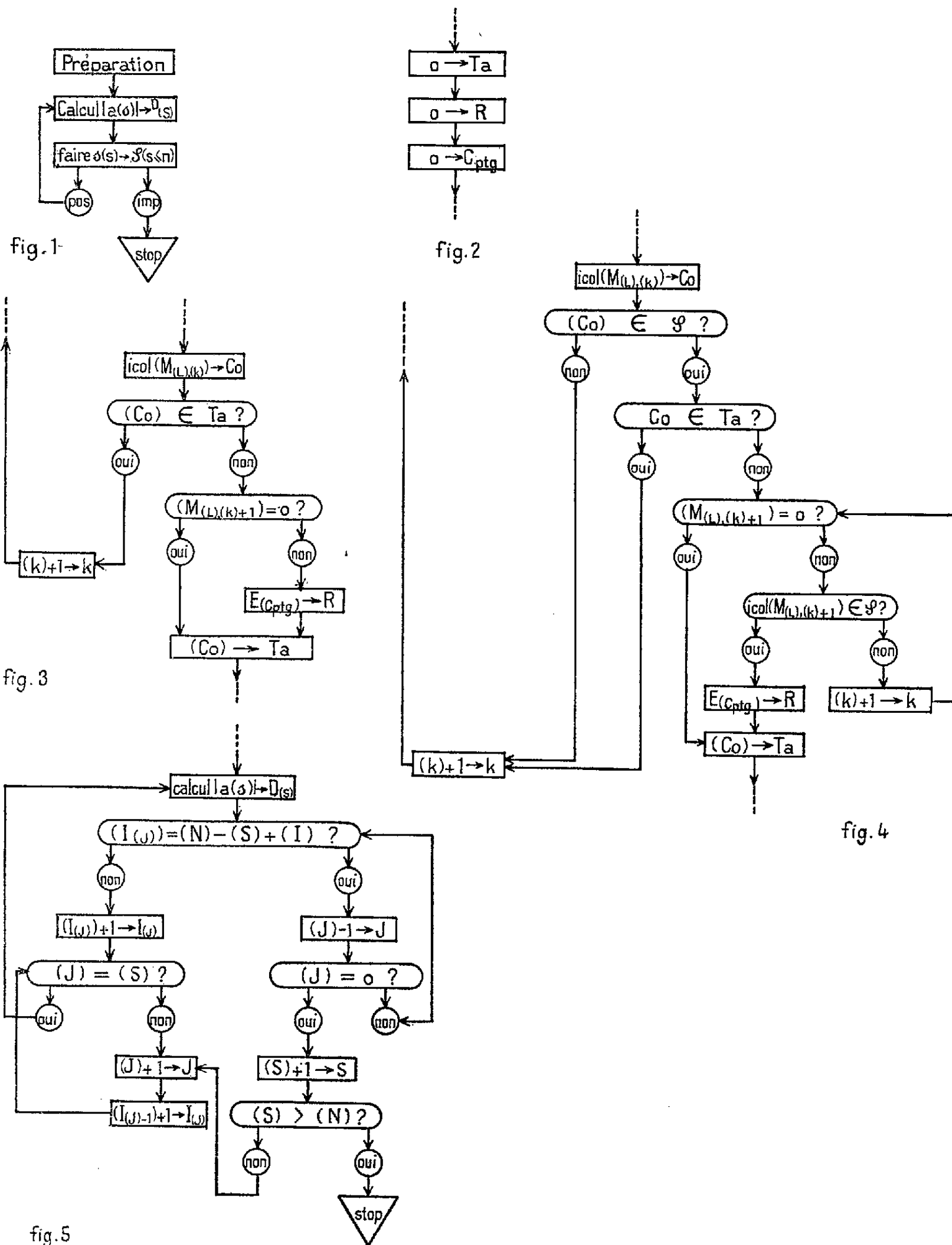
Note (\*) de M. **RENÉ GOUARNÉ**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne un organigramme du calcul de  $|A - \lambda I|$  pour une matrice  $n \times n$   $A$  d'après (<sup>1</sup>)

$$|A - \lambda I| = (-\lambda)^n + \sum_{s=1}^n (-\lambda)^{n-s} \sum_s' |a(s)|$$

où la seconde somme s'étend à toutes les combinaisons  $s$  de  $s$  entiers de 1 à  $n$ ,  $a(s)$  étant la matrice formée des éléments dont les indices sont en  $s$ .

On utilise les notations et résultats d'une précédente Note <sup>(2)</sup>. Le schéma général adopté est indiqué ci-contre (fig. 1).



a. « préparation » : On met A en M comme précédemment <sup>(2)</sup>, o dans une série  $\mathcal{E}$  de  $n$  mémoires  $D_{(s)}$  en chacune desquelles sera obtenu le coefficient de  $(-\lambda)^{n-s}$  avec  $s = (S)$ . On met o en chaque mémoire de l'ensemble R défini

précédemment <sup>(2)</sup>, 0 dans la mémoire  $I_0$ , un dans les trois mémoires  $S$ ,  $J$  et  $I_1$ , et  $n$  enfin dans la mémoire  $N$ .

*b.* « calcul  $|a(s)| \rightarrow D_{(s)}$  » : Chaque  $a(s)$  est caractérisé par une suite  $s$  de  $s$  entiers. On met ceux-ci dans les  $s$  premières mémoires d'une suite  $S$  de  $n$  mémoires dont les  $n - s$  dernières ont un contenu quelconque. On peut calculer  $|a(s)|$  selon l'organigramme proposé en <sup>(2)</sup>. Mieux vaut modifier celui-ci.

Il convient de remarquer préalablement que dans la présentation originale <sup>(2)</sup> nous avons supposé les contenus des mémoires de  $Ta$  et  $R$  annulés au départ; si l'on explicite, il faut écrire (*fig. 2*) (et non  $0 \rightarrow \text{Cptg}$  directement) en cas de réponse négative au premier test. C'est cette forme explicite de l'organigramme que nous désignerons désormais par l'abréviation o.c.d.c. Pour introduire o.c.d.c. dans « calcul  $|a(s)| \rightarrow D_{(s)}$  », on supprime les instructions  $A \rightarrow M$  et  $0 \rightarrow D$  : on remplace  $D$  par  $D_{(s)}$  :  $|a(s)|$  est obtenu en ( $D_{(s)}$ ) au contenu de laquelle on ajoute chaque  $|a(s)|$  sans remise à zéro, de telle sorte que finalement  $D_{(s)}$ , restant la même tant que  $(S)$  ne change pas, contient la somme des  $|a(s)|$  d'ordre  $s$ , c'est-à-dire le coefficient de la  $(n - s)^{\text{ième}}$  puissance de  $-\lambda$ . L'instruction  $i_0 \rightarrow \text{PIL}$  devient  $i_0 \in S \rightarrow \text{PIL}$ , ce qui indique que  $\text{PIL}$  reçoit un indice  $i_0$  de  $s$ . D'autre part, la partie de o.c.d.c. figurée ci-contre (*fig. 3*) prend la forme (*fig. 4*). Ceci revient à inclure dans la figure 3 les tests d'appartenance à  $s$  de  $(Co)$  et de l'indice de colonne de  $(M_{(L),(k)+1})$ , c'est-à-dire à vérifier que les éléments  $(M_{(L),(k)})$  et  $(M_{(L),(k)+1})$  sont des éléments de  $a(s)$ . Enfin l'instruction de fin de calcul de o.c.d.c. est remplacée par une instruction qui met en séquence « faire  $s(s) \rightarrow S(s \leq n)$  ».

*c.* « faire  $s(s) \rightarrow S(s \leq n)$  » : Cette instruction, développée sur la figure 5, vise à transformer si possible une suite  $s$  ayant déjà servi au calcul d'un déterminant en une autre  $s'$ . En fin de préparation comme après le calcul d'un  $|a(s)|$ ,  $(J) = (S)$ , on examine si  $(I_{(J)}) = (N) - (S) + (J)$ . Si oui,  $(J) - 1 \rightarrow J$  réduit d'une unité  $(J)$ . Si  $(J) \neq 0$ , on procède de nouveau au premier test sur le contenu de la nouvelle mémoire  $I_{(J)}$ , et ainsi de suite. Si les examens successifs conduisent à une réponse négative pour  $(J) \neq 0$ , on obtient  $s'$ , sans changer le contenu des  $(J) - 1$  premières mémoires de  $S$ , en augmentant d'une unité  $(I_{(J)})$  et, si  $(J) \neq (S)$ , en formant, par  $(J) + 1 \rightarrow J$  et  $(I_{(J-1)}) + 1 \rightarrow I_{(J)}$ , dans les  $(S) - (J)$  dernières mémoires de  $S$ , la suite des entiers de  $(I_{(J)}) + 1$  à  $(I_{(J)}) + (S) - (J)$ .

Revenons au test  $(J) = 0$  ? : Si la réponse est oui,  $S$  contient les  $s$  entiers de  $n + 1 - s$  à  $n$ . Toutes les combinaisons de  $s$  entiers ont été obtenues et  $D_{(s)}$  contient alors le coefficient de la  $(n - s)^{\text{ième}}$  puissance de  $-\lambda$ .  $(S) + 1 \rightarrow S$  augmente  $(S)$  d'une unité : si  $(S) > (N)$ , le calcul des coefficients est terminé, sinon, la boucle assurant le retour à « calcul  $|a(s)| \rightarrow D_{(s)}$  » a pour but de construire en  $S$  la suite naturelle des  $s$  premiers entiers.

(\*) Séance du 23 septembre 1957.

(<sup>1</sup>) Voir par exemple : R. GOUARNÉ, *Thèse*, Paris, 1956, 7, p. 19.

(<sup>2</sup>) R. GOUARNÉ, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 824.

HYDRAULIQUE. — *Détermination par analogie électrique des surpressions dans les conduites forcées*. Note (\*) de M. JEAN PIQUEMAL, transmise par M. Léopold Escande.

Description d'un simulateur d'analogie électrique et comparaison des résultats qu'il fournit avec ceux obtenus par d'autres méthodes.

Les systèmes d'équations différentielles qui régissent la naissance et la propagation, d'une part des ondes de surpression dans les conduites forcées, d'autre part des surtensions sur les lignes électriques, définissent cette analogie; ils s'écrivent avec les notations communément admises des figures 1 et 2.

$$\begin{array}{ll} \text{Système hydraulique} & \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial v}{\partial t} = g \frac{\partial y}{\partial x}, \\ \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{g}{a^2} \frac{\partial y}{\partial t}; \end{array} \right. & \text{Système électrique} & \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial i}{\partial \theta} = \frac{1}{l} \frac{\partial u}{\partial z}, \\ \frac{\partial i}{\partial z} = c \frac{\partial u}{\partial \theta}. \end{array} \right. \end{array}$$

On démontre qu'il est toujours possible de remplacer une conduite à caractéristique unique donnée par une conduite semblable assurant une représentation du phénomène étudié avec des échelles bien déterminées.

On peut donc étudier du point de vue analogique toutes les conduites forcées à caractéristique unique à partir d'un circuit d'analogie associé à l'une d'elles.

Nous avons entrepris, du point de vue de sa réalisation pratique, la transposition dans le domaine analogique, d'une installation hydraulique comprenant un réservoir à niveau constant, alimentant une conduite à caractéristique unique. L'ensemble de la réalisation correspond au schéma général de la figure 3, elle assure la correspondance analogique :

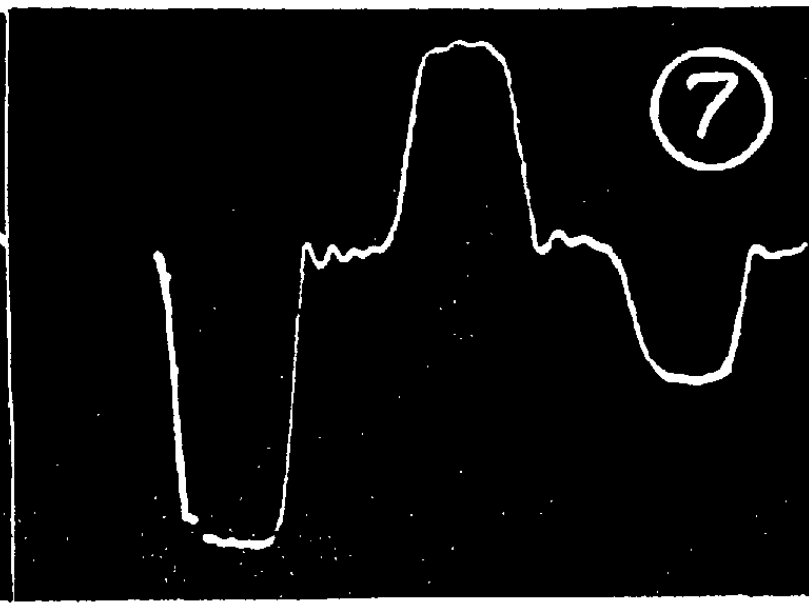
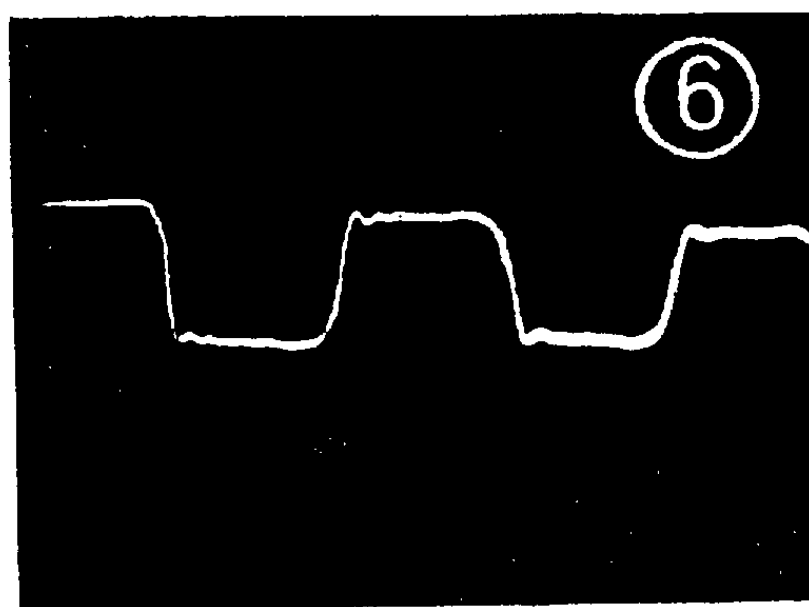
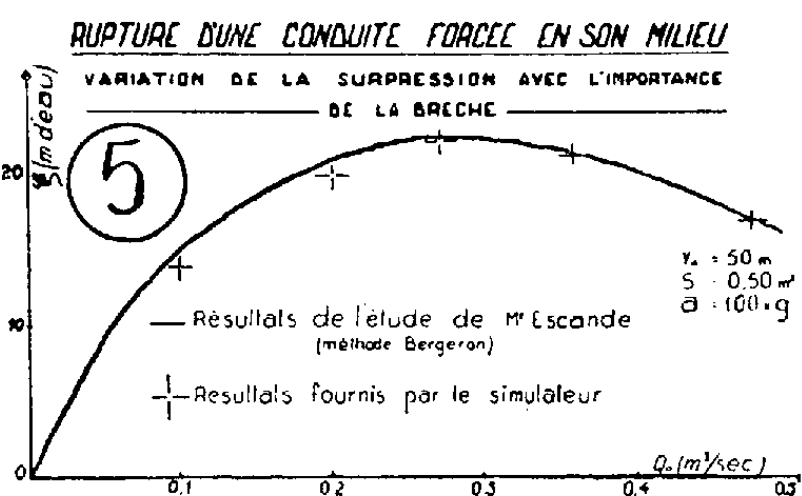
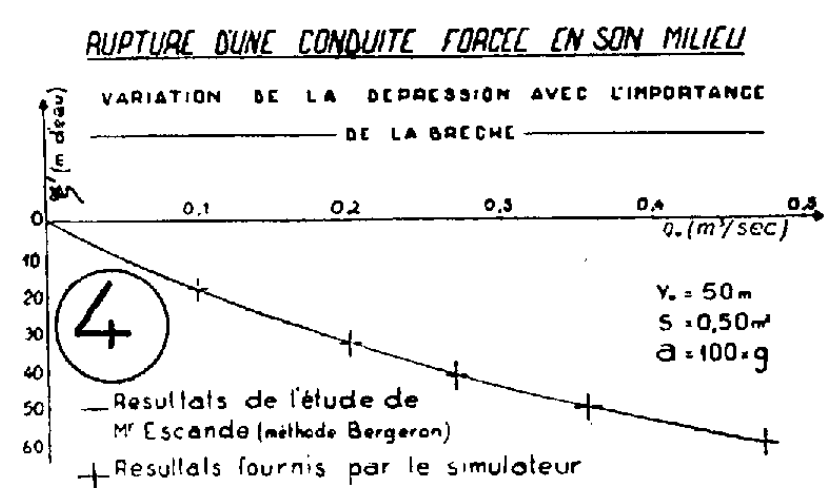
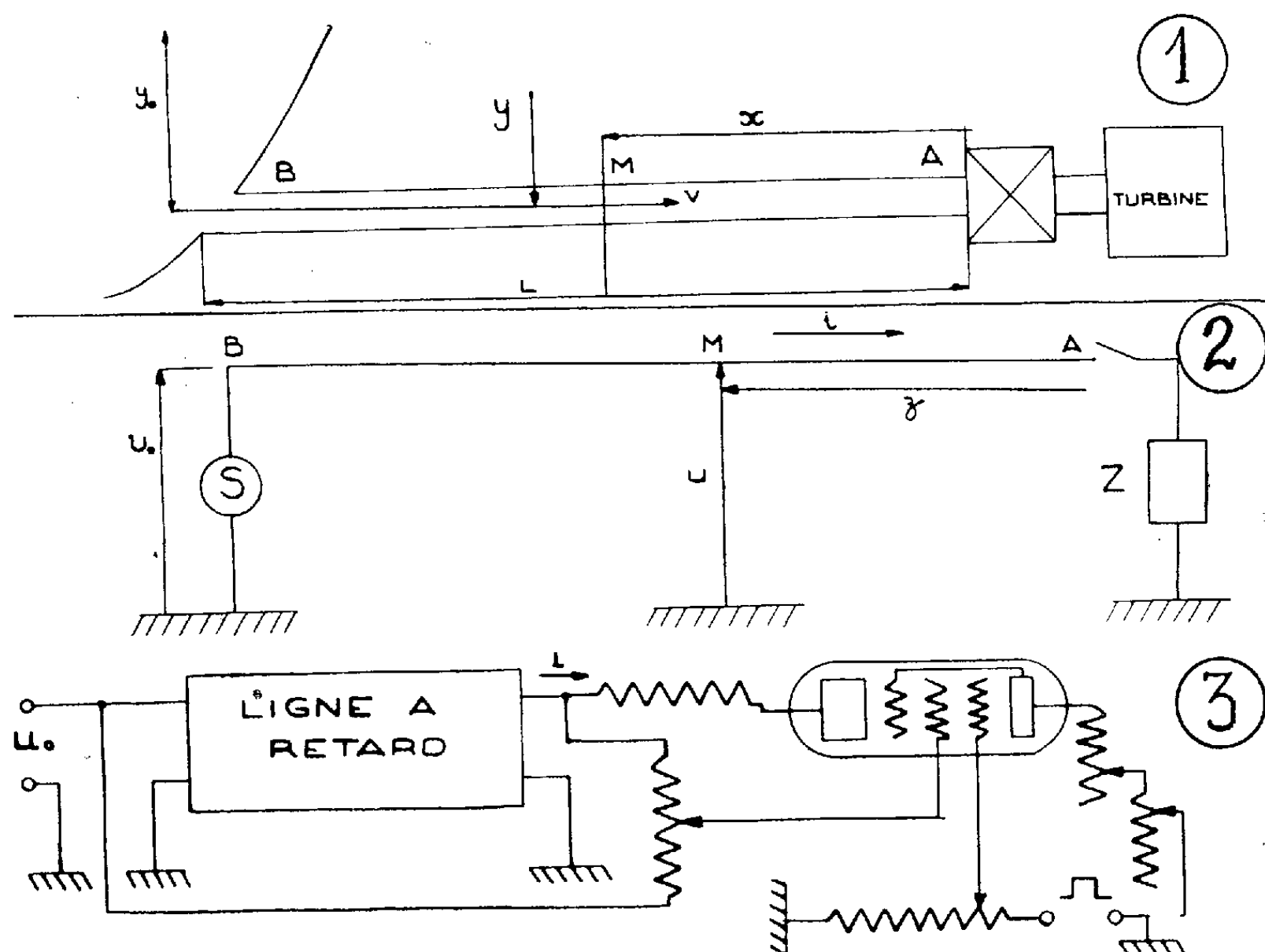
a. du réservoir à niveau constant alimentant l'installation hydraulique au moyen d'une alimentation stabilisée dont la tension de sortie  $U_0$  réglable est constante quel que soit le débit fourni;

b. de la conduite à caractéristique unique par une ligne à retard.

Étant donné la grande vitesse de propagation des ondes qui est voisine de celle de la lumière, l'utilisation d'une ligne réelle conduirait à des longueurs extrêmement importantes. Nous avons été conduits à la remplacer par une ligne artificielle ou ligne à retard qui condense en des points particuliers la self-induction et la capacité de chaque unité de longueur de la ligne réelle.

c. de la loi de variation du débit dans la conduite forcée, par un dispo-

sitif électronique comprenant une pentode de puissance EL 41 montée comme il est indiqué sur le schéma général.



Un potentiomètre, dont le curseur est relié à la lampe de l'écran, est disposé entre la plaque du tube et la haute tension stabilisée.

Ce potentiomètre permet d'assurer le passage progressif du fonctionnement du tube de triode en pentode. Étant donné la forme bien connue des caractéristiques de fonctionnement d'un tel tube en triode d'une part, en pentode d'autre part, il est possible, par ce dispositif, de situer le fonctionnement de la lampe sur la caractéristique correspondant à la loi de variation de débit désirée.

Ce dispositif de contrôle de débit permet, en outre, la réalisation à volonté de manœuvres de fermeture et d'ouverture, totales ou partielles, instantanées ou linéaires.

Dans une première série d'expériences consacrées aux manœuvres instantanées de fermeture (oscillogramme de la figure 6) et d'ouverture nous avons vérifié, dans le cas de plusieurs installations hydrauliques, la bonne concordance entre les résultats fournis par l'appareil et ceux obtenus par l'application des formules théoriques ou par la méthode de Bergeron.

Nous donnons à titre indicatif quelques résultats relatifs à une installation de caractéristiques suivantes :

$$r_0 = 50 \text{ m}, \quad s = 0,50 \text{ m}^2, \quad a = 100 \text{ g}.$$

Fermeture totale instantanée .....	$q_0 = 0,10 \text{ m}^3/\text{s}$
Surpression obtenue par analogie .....	20,1 m
Surpression calculée .....	20 m
Ouverture totale instantanée .....	$q_0 = 0,20 \text{ m}^3/\text{s}$
Surpression obtenue par analogie .....	— 27,1 m
Surpression calculée .....	— 27,2 m
Fermeture totale instantanée .....	$q_0 = 0,40 \text{ m}^3/\text{s}$
Surpression obtenue par analogie .....	79,5 m
Surpression calculée .....	80 m

Parmi d'autres nombreux essais effectués, figure celui relatif à la rupture d'une conduite forcée en son milieu qui avait fait l'objet d'une étude de M. L. Escande <sup>(\*)</sup>.

Pour traiter ce cas il a suffi de placer le dispositif de contrôle de débit au milieu de sa ligne.

Les figures 4 et 5 traduisent les résultats, l'oscillogramme de la figure 7 donne l'allure qualitative du phénomène.

Le haut degré de concordance entre les résultats fournis par l'appareil et ceux obtenus par la méthode de Bergeron confirme, de façon entièrement satisfaisante, l'analogie tant dans son principe que dans sa réalisation.

(\*) Séance du 23 septembre 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1145; *Houille blanche*, numéro spécial B/1954.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur la structure superficielle de métaux traités par le procédé de « sulfinusation »*. Note de M<sup>me</sup> CHARLOTTE BÜCKLE, MM. ROBERT COURTEL, ROBERT DESBRANDES et LOUIS PONS, présentée par M. Pierre Chevenard.

H. Bückle, R. Courtel et F. Sebillé ont déjà décrit <sup>(1)</sup> la structure métallographique des couches « sulfinusées » dans le cas d'un acier de teneur en carbone 0,35 %. Ils avaient observé la présence d'une zone de diffusion s'étendant à quelques dixièmes de millimètre et comprenant un nombre important de précipités. La surface elle-même était constituée par une couche dure et fragile de 20  $\mu$  environ d'épaisseur.

Les précipités en question étaient visibles dans la ferrite après une attaque par une solution d'acide nitrique dans l'alcool à 2 %. En revanche, ce réactif ne permettait pas de savoir si ces précipités existaient également dans la perlite, cette dernière étant attaquée trop fortement. Nous nous sommes donc proposés de rechercher un réactif susceptible de mettre en évidence des aiguilles qui pourraient exister éventuellement dans la perlite.



Fig. 1. — Surface libre ( $\times 450$ ).

Par une attaque électrolytique avec une solution d'acide chromique à 10 % dans l'eau (densité de courant, 1 A/cm<sup>2</sup>), nous avons effectivement réussi à révéler des précipités dans la perlite sur un échantillon d'acier



de teneur en carbone voisine de (C, 0,37; S, 0,02; P, 0,02 %). Cet échantillon avait été traité dans un bain industriel de « sulfinusation » pendant 3 h à 570° et refroidi ensuite à l'air calme. L'acier avait subi préalablement un recuit à 875° C suivi d'un refroidissement lent.



Fig. 2. — Surface libre ( $\times 900$ ).

Les précipités observés se présentent également sous forme d'aiguilles qui sont en réalité les sections de plaquettes ou de bâtonnets par le plan de polissage. Les figures 1 et 2 représentent une zone particulièrement riche en perlite (la figure 2 reproduit, en l'agrandissant, une partie de la figure 1). Dans cette zone où l'orientation de la perlite lamellaire est variable, les aiguilles sont orientées suivant deux directions bien définies faisant entre elles un angle voisin de 45°.

Certaines aiguilles, présentes dans la ferrite, s'arrêtent devant la perlite ou longent sa périphérie. D'autres, au contraire, pénètrent dans la perlite (fig. 2).

La couche mince superficielle n'est pas visible ici (fig. 1) : l'attaque utilisée l'a dissociée en dissolvant un au moins de ses constituants.

Nous pensons que ces observations sont susceptibles de contribuer à la distinction entre la structure bien connue des couches nitrurées, et celle, plus discutée, des couches « sulfinusées ». On se propose maintenant de déterminer la nature chimique des précipités.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 873.

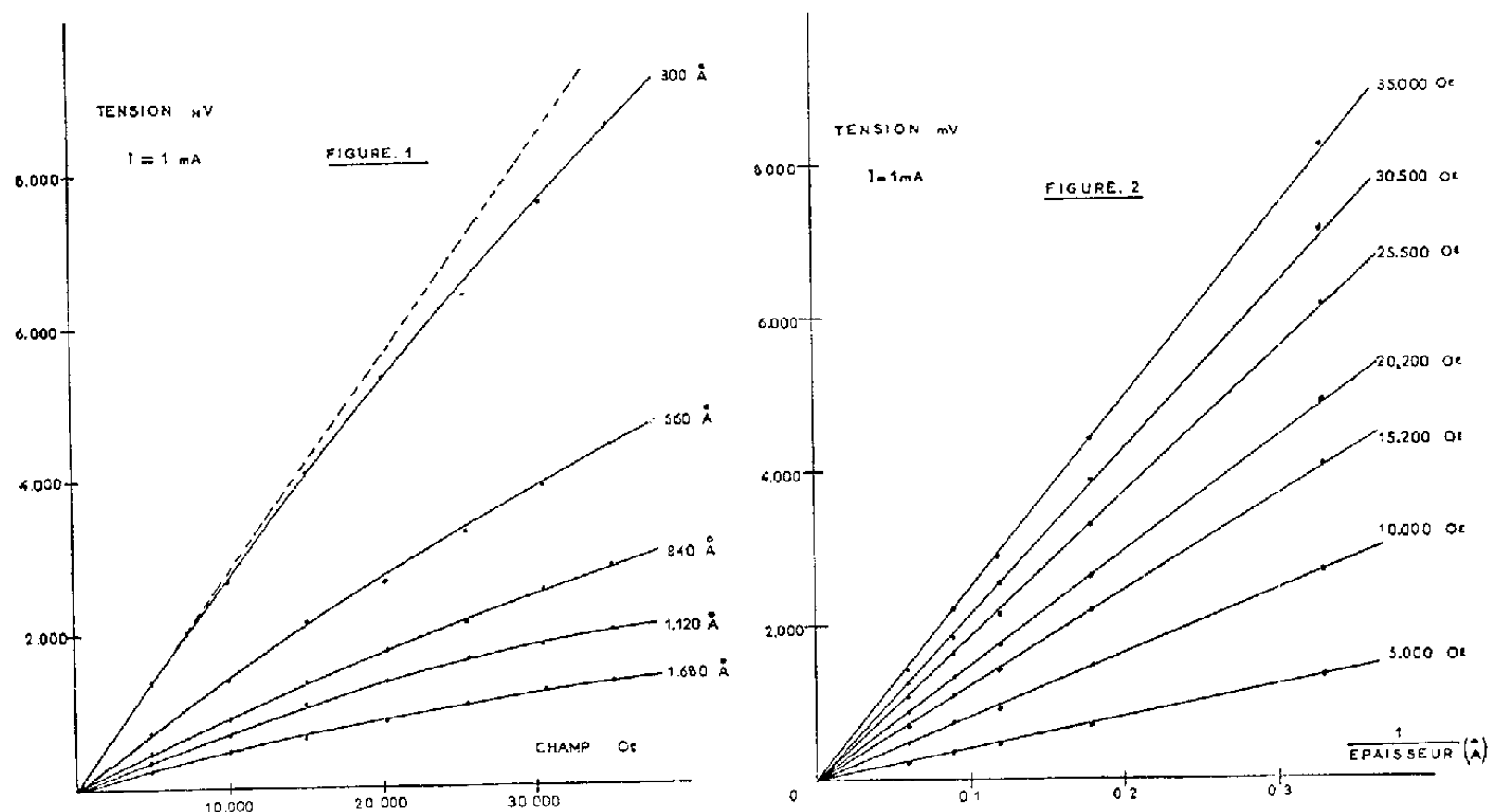


MAGNÉTISME. — *Effet Hall et magnéto-résistance des lames minces d'antimoniure d'indium*. Note(\*) de M. **JACQUES LAUNEX**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Nous avons indiqué dans quelles conditions les propriétés électriques des lames minces d'antimoniure d'indium étaient stables et reproductibles (<sup>1</sup>). Nous présentons dans cette Note les premiers résultats expérimentaux concernant l'action d'un champ magnétique sur ces couches : l'effet Hall obtenu dans le cas où le champ magnétique est perpendiculaire au plan de la lame et au courant (champ et courant continus) et la magnéto-résistance longitudinale observée dans les mêmes conditions.

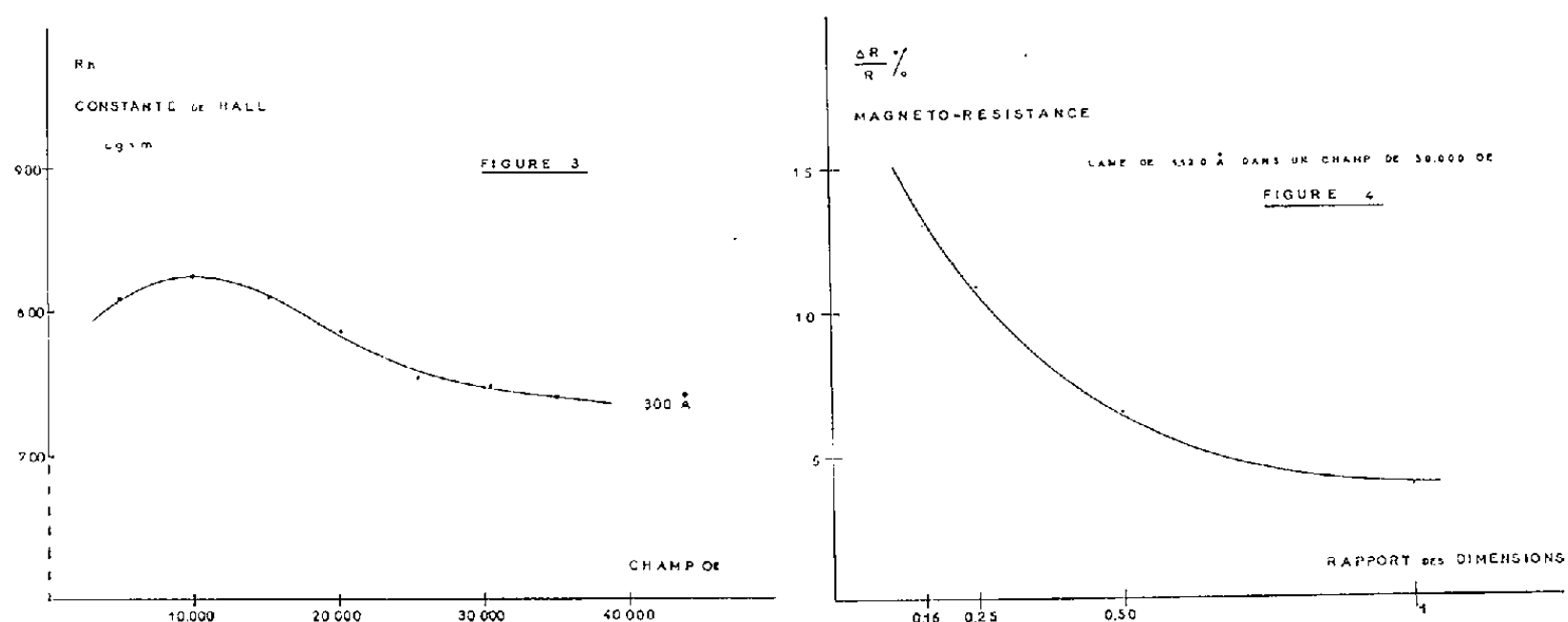
*Effet Hall.* — *a.* Quelle que soit la grandeur du champ magnétique  $H$ , la f. é. m. de Hall recueillie entre les sondes est rigoureusement proportionnelle à l'intensité (<sup>1</sup>).

*b.* L'effet Hall semble présenter une saturation dans les champs élevés. Pour une intensité de courant donnée (1 mA) et diverses valeurs de l'épaisseur des lames, on constate que les courbes d'effet Hall en fonction du champ (*fig. 1*) s'écartent peu de la linéarité au-dessous de 5 000 Oe et de 1500 Å. Puis, elles présentent une légère concavité négative dont l'amorce apparaît pour un champ d'autant plus faible que l'épaisseur est plus forte.



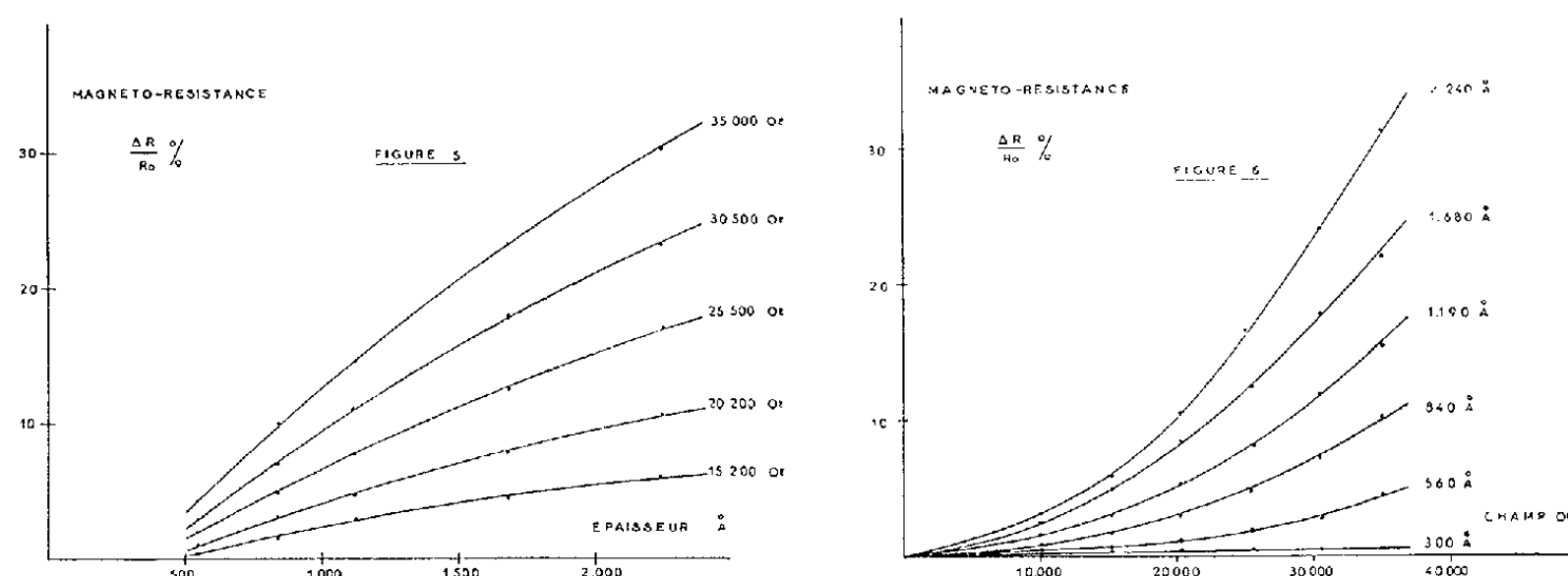
*c.* L'effet Hall est inversement proportionnel à l'épaisseur  $e$ . C'est ce que montre la figure 2 où la f. é. m. est représentée en fonction de  $1/e$ . Chaque droite correspond à une valeur donnée du champ, l'intensité du courant étant de 1 mA.

*d. Constante de Hall.* Elle est toujours négative et présente, quelle que soit l'épaisseur, un maximum très net (*fig. 3*) qui se présente pour des champs d'autant plus élevés que l'épaisseur est faible. En moyenne, cette constante de Hall atteint des valeurs voisines de 800 c.g.s.m. pour des champs compris entre 5 000 et 15 000 Oe (0,5 à 1,5 W/m<sup>2</sup>). Elle est



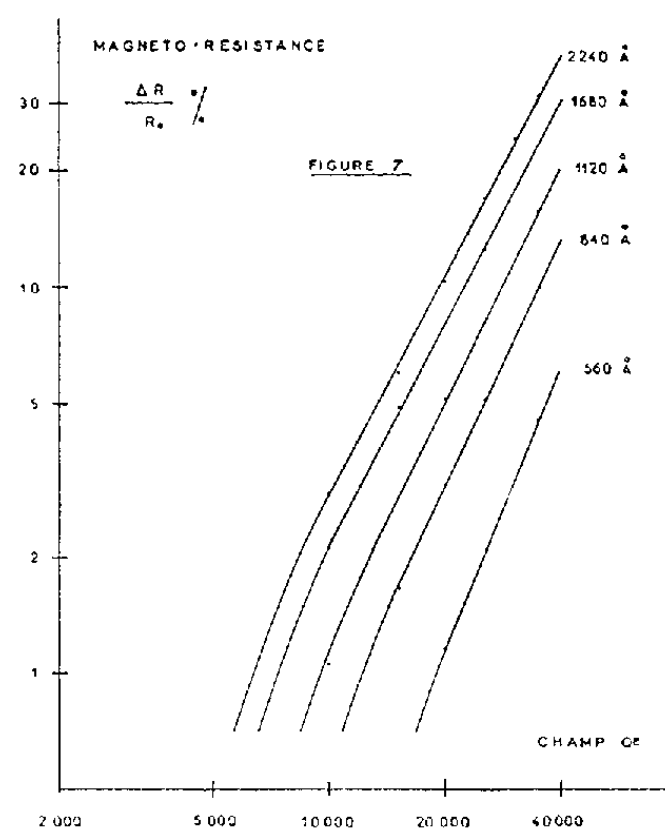
donc 400 fois supérieure à celle du bismuth. Ainsi, dans un champ de 10 000 Oe, avec un courant de 10 mA, la tension obtenue à vide est importante : 18 V pour 600 Å.

*Magnétorésistance.* — Précisons que le maximum de variation  $\Delta R$  de la résistance électrique de valeur initiale  $R$ , est obtenu en utilisant des



dépôts dont la longueur est aussi faible que possible devant la largeur (le courant de mesure traversant la lame suivant sa plus petite dimension). Nous avons utilisé un rapport de dimensions égal à 1/4. Le réseau de courbes de la figure 5 exprime la variation  $\Delta R/R \%$  en fonction de l'épaisseur pour diverses valeurs du champ.

On constate, sur les courbes obtenues, que la magnétorésistance croît avec l'épaisseur. Sans qu'on puisse parler de saturation qui, dès 1000 Å, apparaît pour les lames de bismuth, il y a tout de même pour les dépôts d'antimoniure une déviation très nette à la linéarité au-dessus de 800 Å environ. La saturation paraît devoir se produire pour des épaisseurs d'autant plus fortes que le champ magnétique est élevé.



En fonction du champ, la magnétorésistance varie d'une manière parabolique au-dessus de 10 000 Oe et de 500 Å (fig. 6). C'est ce qu'indique bien en particulier le réseau de courbes en coordonnées logarithmiques de la figure 7. L'allure générale est donc de la forme  $\Delta R/R = kH^2$ , le coefficient  $k$  étant différent pour chaque épaisseur. Si l'on fait, pour l'instant, abstraction des très faibles épaisseurs (inférieures à 500 Å), on retrouve donc la dépendance parabolique entre la magnétorésistance et le champ magnétique jusqu'à 35 000 Oe en accord avec les résultats signalés par Kapitza pour les différents éléments qu'il a étudiés à la température ambiante.

Pour conclure ces résultats expérimentaux, on voit que l'effet Hall de l'antimoniure d'indium est beaucoup plus élevé que celui du bismuth, mais la magnétorésistance de ce dernier est, par contre, plus importante<sup>(2)</sup>.

(\*) Séance du 23 septembre 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 243, 1957, p. 1009.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1344 et 1626.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la signification physique du potentiel de filtration dans la théorie de la solvation, conformément à la relation de réciprocité d'Onsager-Saxen.* Note (\*) de M. LUG-HENRY COLLET, présentée par M. Eugène Darmais.

Si l'on considère le système formé par deux compartiments, séparés par une paroi poreuse, remplis d'une même solution et contenant chacun une électrode métallique, on sait qu'en faisant passer un courant électrique  $I$  entre les deux électrodes on observe un flux de solution  $\Phi$  à travers la membrane et que « réciproquement », la filtration sous une pression  $P$  fait apparaître une certaine différence de potentiel  $V$  entre les électrodes.

La thermodynamique des phénomènes irréversibles permet d'établir une relation *nécessaire* entre ces deux phénomènes électrocinétiques (<sup>1</sup>). L'accroissement d'entropie  $S$  du système se présente sous la forme d'une expression bilinéaire des flux  $(\Phi, I)$  et des variables de tension  $(P, V)$  qui s'écrit en supposant la température  $T$  uniforme, ainsi que la concentration  $n$  de la solution

$$TS = \Phi P + IV.$$

Les équations phénoménologiques décrivant les transferts de matière et d'électricité entre les deux compartiments sont de la forme

$$\begin{aligned}\Phi &= a_{11}P + a_{12}V, \\ I &= a_{21}P + a_{22}V\end{aligned}$$

et les relations de réciprocité d'Onsager se réduisent ici à

$$a_{12} = a_{21},$$

ce qui permet d'écrire

$$\left(\frac{\Phi}{I}\right)_{P=0} = - \left(\frac{V}{P}\right)_{I=0}.$$

On retrouve ainsi la formule de Saxen dans laquelle  $(\Phi/I)_{P=0}$  représente l'électrosmose et  $(V/P)_{I=0}$  le potentiel de filtration. Cette relation qui satisfait à l'expérience, est donc *indépendante de toute hypothèse physique* sur la nature de ces deux phénomènes.

Dans la théorie d'Helmholtz (<sup>2</sup>), on suppose que ceux-ci sont dus à la formation, au contact de la solution et de la paroi solide, d'une double couche électrisée, dont la portion liquide se déplace sous l'action, soit du champ électrique, soit de l'écoulement hydrodynamique. On obtient les expressions

$$\frac{\Phi}{I} = \frac{\varepsilon \zeta}{4\pi \eta \kappa} = \frac{V}{P},$$

$\eta$  étant la viscosité,  $\kappa$  la conductibilité,  $\varepsilon$  la constante diélectrique de la solution et  $\zeta$  le potentiel de la double-couche.

Or, nous avons montré que cette explication était certainement insuffisante pour rendre compte de l'électrosmose, la solvation des ions devant y jouer un rôle fondamental. Notre théorie <sup>(3)</sup> conduit à considérer le flux d'électrosmose comme identique au flux de solvation lorsque le reflux hydrodynamique a été annulé ( $P = 0$ ); elle donne

$$\Phi = 1 \frac{n\varphi}{z} (U_+^0 s_+ - U_-^0 s_-),$$

les  $U_{\pm}^0$  désignant les mobilités « absolues » des ions <sup>(4)</sup> et  $s_{\pm}$  les nombres de molécules de solvant, de volume  $\varphi$ , liées à chacun d'eux.

Une étude directe de la f. é. m. de filtration s'avère beaucoup plus difficile. Il semble que l'on ne puisse prévoir qu'un phénomène de trainage, inégal pour l'anion et le cation, dû au régime transitoire qu'impose la filtration et qui doit probablement s'annuler aux deux extrémités du capillaire <sup>(5)</sup>.

Cependant, la relation de Saxen impose l'expression du potentiel de filtration lorsque, *dans les mêmes hypothèses*, on connaît celle du flux d'électrosmose. On devra ainsi obtenir

$$V = -P \frac{n\varphi}{z} (U_+^0 s_+ - U_-^0 s_-)$$

et il s'agit maintenant de chercher ce que représente physiquement cette relation.

Pour donner une signification cinétique à la formule, il faut introduire le flux hydrodynamique  $\Psi$  qui est donné par la loi de Poiseuille, l'écoulement de la solution dans le capillaire ( $R, l$ ) étant laminaire

$$\Psi = \frac{\pi R^4 P}{8\eta l}.$$

De la définition même des mobilités et du fait que la résistance du solvant à la migration des ions est proportionnelle à leur vitesse, il résulte que l'on peut écrire :  $U_{\pm}^0 = e/k$  ( $e$ , charge élémentaire, pour un ion monovalent), la constante  $k$  étant donnée par la formule de Stokes :  $k = 6\pi\eta r_{\pm}$ , si l'on assimile l'ion solvaté à la sphère équivalente (de rayon  $r_{\pm}$ ) de Born <sup>(6)</sup> et par conséquent <sup>(7)</sup>

$$U_{\pm}^0 = \frac{e}{6\pi\sigma r_{\pm}}.$$

Enfin,  $s_{\pm}\varphi$  représente le volume de l'ion solvaté en négligeant, comme en électrosmose, le volume propre de l'ion. D'où

$$\Delta^0 = U_+^0 s_+ - U_-^0 s_- = \frac{2e}{9\eta\varphi} (r_+^2 - r_-^2)$$

et finalement, en désignant par  $\sigma_{\pm}$  les sections des ions solvatés et par  $\Sigma$  celle du capillaire

$$V = -\frac{1}{z} \frac{l}{\Sigma} \left(\frac{4}{3}\right)^2 \frac{\sigma_+ - \sigma_-}{\Sigma} \Psi ne.$$

1° Le signe (—) introduit par la relation de Saxen s'explique aisément.  $I$  étant un nombre positif,  $\Phi > 0$  correspond à  $\Delta^0 > 0$ , c'est-à-dire à un flux d'électrosmose dirigé vers la cathode. On aura alors pour la f. é. m. de filtration :  $V_2 - V_1 = -K(P_2 - P_1)$ , ( $K > 0$ ), qui montre que le pôle positif sera dans la solution filtrée, ( $V_2 - V_1$ ) créant dans le filtre un courant électrique tel que le flux d'électrosmose qui en résulte soit de sens contraire au flux hydrodynamique : *la filtration fait apparaître une f. é. m. qui s'oppose à elle.*

2° On voit apparaître l'expression de la résistance  $\mathcal{R} = (1/\kappa)(l/\Sigma)$  du capillaire plein de solution et l'on est amené à considérer le courant  $i = V/\mathcal{R}$  dont la signification est évidente : de même que dans la théorie d'Helmholz, il représente le « courant de retours » qui assure la neutralité de la solution filtrée. Remarquons que  $\kappa = ne(U_+ + U_-)$  n'est pas modifié par l'écoulement en régime permanent, puisqu'alors :  $U_+ + U_- = U_+^0 + U_-^0 = \text{const.}$  On a donc

$$i = - \left( \frac{4}{3} \right)^2 \frac{\sigma_+ - \sigma_-}{\Sigma} \Psi_{ne}.$$

3. Mais le fait fondamental est la présence du terme  $(\sigma_+ - \sigma_-)/\Sigma$  qui, de quelque façon que l'on cherche à l'interpréter, impose un effet de *perméabilité préférentielle*. Notre théorie de l'électrosmose ayant été établie pour un filtre qui n'affecte ni l'écoulement laminaire des ions solvatés, ni la concentration du filtrat, nous devons respecter ces conditions pour le potentiel de filtration : nous sommes dans le cas limite où le courant  $i$  rendra aux deux ions la vitesse de l'écoulement hydrodynamique. Ainsi *le potentiel de filtration ne semble devoir apparaître que parce que les dimensions des ions solvatés sont différentes et non négligeables devant la dimension des pores.*

Ce résultat est surprenant et son intérêt théorique est grand car, s'il se confirme, il ruinera, comme nous l'avons déjà avancé (\*), la réciprocité *physique* que la théorie de la double-couche a fait apparaître entre l'électrosmose et le potentiel de filtration.

(\*) Séance du 17 juillet 1957.

(<sup>1</sup>) Voir MAZUR et OVERBECK, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 70, 1951, p. 83.

(<sup>2</sup>) *Ann. Physik Chem.*, 7, 1879, p. 337.

(<sup>3</sup>) *Colloque du C. N. R. S. (Les électrodes de référence et la constitution de la couche double)* (à paraître); *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2350.

(<sup>4</sup>) *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 456.

(<sup>5</sup>) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1889.

(<sup>6</sup>) *Z. Physik*, 1, 1920, p. 221.

(<sup>7</sup>) Cette relation peut être considérée comme rigoureuse, en admettant qu'elle serve à définir les nombres de solvation  $s_{\pm}$ , puisque ceux-ci ne peuvent être valablement précisés physiquement.

(<sup>8</sup>) *Thèse*, Paris, 1955, p. 50.

RADIOCHIMIE. — *Sur la réduction du sulfate de plutonyle par les rayons  $\gamma$ .*

Note de M<sup>me</sup> MONIQUE PAGÈS, M<sup>lle</sup> CHRISTIANE FERRADINI et M. MOÏSE HAÏSSINSKY, présentée par M. Francis Perrin.

On sait que les sels de plutonyle  $\text{PuO}_2^{2+}$  en solution aqueuse sont réduits en sels de plutonium tétra- et tri-valents sous l'action du propre rayonnement  $\alpha$  (<sup>1</sup>). Il nous a semblé intéressant de connaître le comportement de ces sels, lorsqu'ils sont exposés à un rayonnement extérieur, notamment aux rayons  $\gamma$ .

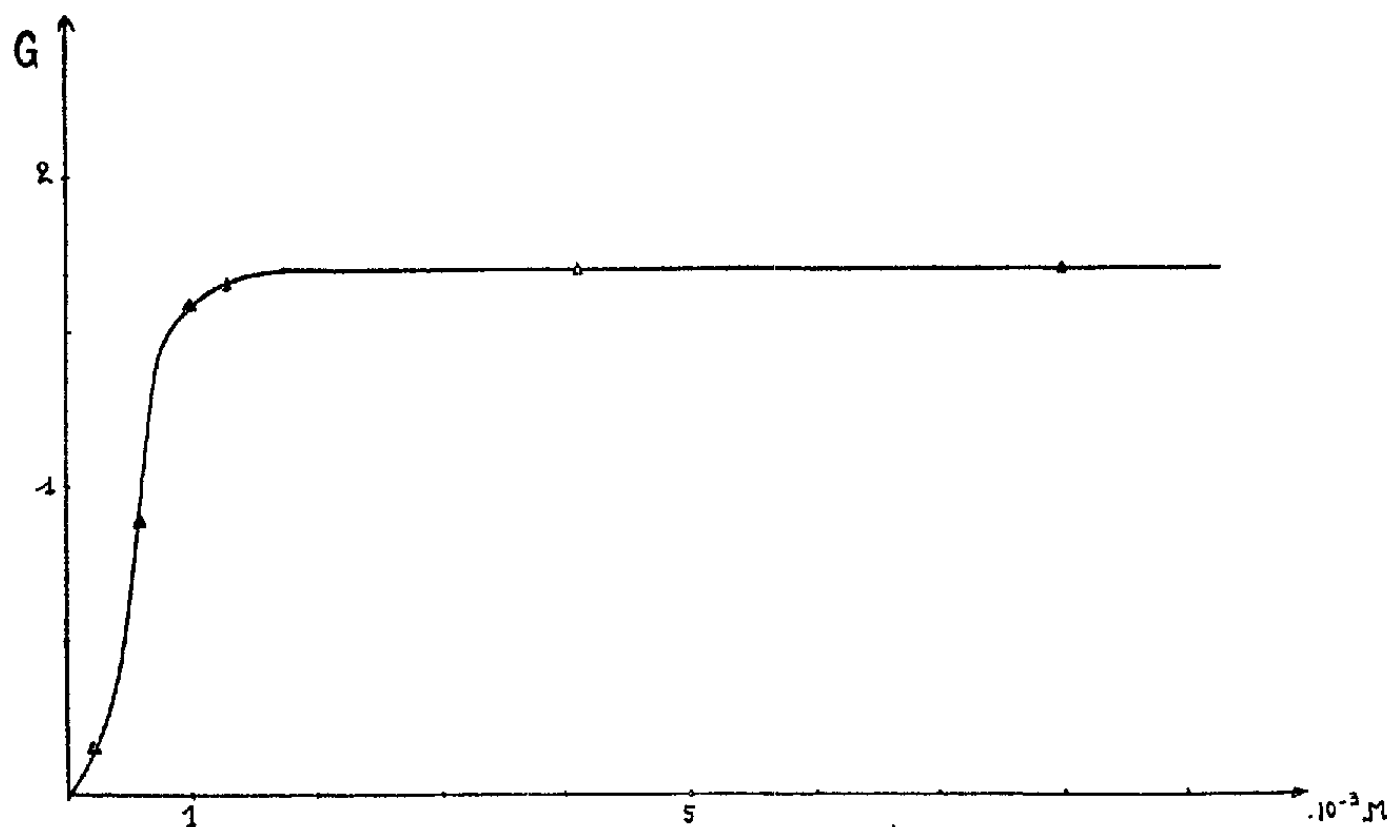
Nous avons préparé, au Service du Plutonium du Commissariat à l'Énergie atomique, du sulfate de plutonyle exempt de  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  par oxydation anodique, selon un procédé décrit par l'une de nous et M. Corpel (<sup>2</sup>). Ces mêmes auteurs ont élaboré les méthodes analytiques, essentiellement spectrophotométriques, que nous avons utilisées pour le dosage de  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  et de  $\text{Pu}^{\text{IV}}$ . Les solutions sulfuriques acides aérées ont été irradiées, pendant des temps variables, aux rayons  $\gamma$  émis par 90 C de radiocobalt. Les conditions géométriques ont été choisies de telle sorte qu'un millilitre de solution absorbait  $5 \cdot 10^{18}$  éV/h. La dosimétrie a été effectuée par irradiation à l'air du sel de Mohr dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,8 N et en prenant pour le rendement d'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $G = 15,6$ .

Contrairement à ce qu'on observe pour l'autoréduction de  $\text{PuO}_2^{2+}$  en milieu chlorhydrique, la réduction par les rayons  $\gamma$  en solution sulfurique aérée s'arrête pratiquement à la valence IV; nous n'avons pas observé jusqu'ici la formation de  $\text{Pu}^{\text{III}}$ . La réduction varie linéairement avec l'énergie absorbée et est totale pour une dose suffisante.

Lorsque la concentration initiale de  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  en solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 N varie entre  $2,8 \cdot 10^{-5}$  et  $9 \cdot 10^{-3}$  M, le rendement  $G$  croît de 0,05 à 1,7 selon une courbe de concentration habituelle en Chimie des radiations, le palier étant atteint vers  $2 \cdot 10^{-3}$  M (*figure*). Dans les solutions de plutonium dont la concentration initiale est inférieure à  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M la réduction se poursuit après l'irradiation (indépendamment de l'autoréduction par les rayons  $\alpha$ ) pendant plusieurs jours. *Cet effet prolongé* est dû sans doute à la lente interaction  $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{-H}_2\text{O}_2$  présents en très faibles quantités. La courbe de la figure a été tracée en tenant compte de cet effet et correspond donc à la réduction globale (après soustraction de l'autoréduction mesurée sur une solution-témoin).

Le rendement diminue, lorsque la concentration de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  augmente. En faisant varier l'acidité entre 0,1 et 2 N pour une concentration de  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  égale à  $3 \cdot 10^{-3}$  M environ,  $G$  passe de 2,9 à 1. C'est le comportement de  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  dans les réactions de réduction par  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$  etc. Nous avons pu cependant montrer que cette variation résulte de la superposition de deux effets, celui de la concentration des ions  $\text{H}^+$  et celui des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ .

En effet dans une série d'expériences nous avons maintenu constante la concentration de  $\text{SO}_4^{2-}$  par addition de quantités appropriées de sulfate de sodium et varié l'acidité entre 0,2 et 1 N. Nous avons constaté alors que pour une concentration initiale de  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  égale à  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , le rendement  $G$  ne varie



pratiquement pas entre 0,2 et 0,8 N (en ions  $\text{H}^+$ ) et est 0,95 mais qu'il augmente brusquement en devenant 1,6 environ pour une concentration normale de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . D'autre part, en maintenant l'acidité des solutions à 0,2 N et en faisant augmenter la concentration de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  additionné de 0,1 à 0,5 M,  $G$  diminue de 2,5 à 0,9. On voit ainsi que l'effet des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  l'emporte sur celui de l'acidité.

Ces recherches sont poursuivies par l'une de nous (M. P.) en présence et absence d'air.

(<sup>1</sup>) R. E. CONNECK et W. H. MC VEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 474.

(<sup>1</sup>) C. FERRADINI et J. CORPEL, *Communication au 16<sup>e</sup> congrès de Chimie*, 1957.

**MÉTALLOGRAPHIE.** — *Observation sur répliques nitrocellulosiques d'un certain type d'anisotropie des surfaces métalliques.* Note de M. **PIERRE-A. JACQUET**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le comportement à la lumière polarisée des surfaces d'aluminium (et de ses alliages) oxydées anodiquement, et d'acier 18/8 traité anodiquement en milieu oxalique, est reproduit fidèlement par les empreintes plastiques prises sur ces surfaces et métallisées à l'aluminium. Outre son intérêt pour expliquer l'origine de ce genre d'anisotropie, le phénomène est susceptible d'applications importantes en métallographie non destructive.

On sait que la surface d'un métal optiquement isotrope est susceptible



de réagir à la lumière polarisée si elle est recouverte d'une pellicule solide possédant des propriétés optiques anisotropes. A la condition que la pellicule se forme en épitaxie avec les cristaux de son support, le microscope polarisant montre des domaines d'extinction ou d'illumination en relation avec la structure du métal. Ainsi la métallographie de l'aluminium fait appel aux films d'alumine relativement épais formés par oxydation anodique <sup>(1)</sup>, et sur d'autres métaux des réactifs appropriés fournissent des pellicules anisotropes <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>.

En appliquant à de tels spécimens la technique des répliques nitrocellulosiques <sup>(4)</sup> nous avons constaté, qu'après métallisation à l'aluminium, l'empreinte éclairée avec la lumière polarisée reproduit exactement, en transmission aussi bien qu'en réflexion, l'anisotropie de la surface originale. Nous résumerons à titre d'exemple les expériences relatives aux métaux légers et à un acier austénitique nickel-chrome.

1. *Aluminium et ses alliages.* — Des échantillons d'aluminium de pureté variable et à divers états métallurgiques (coulé, laminé à froid, recristallisé), d'alliages à 7 % Mg ou 10 % Cu coulés, d'alliage Y coulé ou forgé, sont polis électrolytiquement au tampon <sup>(5)</sup>, puis reçoivent une oxydation anodique, également au tampon <sup>(6)</sup>. Une pellicule d'alumine d'épaisseur 3-5  $\mu$  est obtenue en 4 à 5 mn avec une solution contenant 106 cm<sup>3</sup> H<sub>3</sub> PO<sub>4</sub> ( $d = 1,60$ ), 40 cm<sup>3</sup> de butycellosolve et 40 cm<sup>3</sup> d'eau, sous une intensité de 1,5 à 3 A/dm<sup>2</sup>.

Toutes les surfaces réagissent à la lumière polarisée (*fig. 1*), l'éclairage en lumière normale ne révélant, en général, qu'une minime attaque de la microstructure (joints intergranulaires, impuretés hors solution, phases des alliages).

D'autre part, le contraste interférentiel à deux ondes polarisées montre que la surface métallique sous-jacente à la pellicule d'oxyde présente un gravage submicroscopique généralisé, traduisant pour chaque grain la relation d'épitaxie entre l'alumine et son support.

Examinées avec la lumière normale transmise ou réfléchie les répliques obtenues à partir du vernis nitrocellulosique reproduisent la topographie des surfaces correspondantes, y compris le submicrogravage décelé par le contraste interférentiel. Ce dernier fait prouve que la face externe de la pellicule d'oxyde épouse rigoureusement le profil de l'interface métal-oxyde. En revanche, les répliques sont insensibles au microscope polarisant, mais il suffit de les recouvrir d'une très mince couche, semi-transparente, d'aluminium vaporisé sous vide pour voir réapparaître, en lumière polarisée transmise ou réfléchie, l'anisotropie optique de l'échantillon (*fig. 2*).

2. *Acier austénitique nickel-chrome, type 18/8.* — La section d'un tube étiré, d'épaisseur 1 mm ayant subi un traitement final d'hypertrempe

à 1050° C est polie au tampon avec un électrolyte phosphosulfurique chaud. Bien que la surface se trouve ainsi passivée (<sup>3</sup>), elle ne présente aucun phénomène d'anisotropie, et le contraste interférentiel permet tout

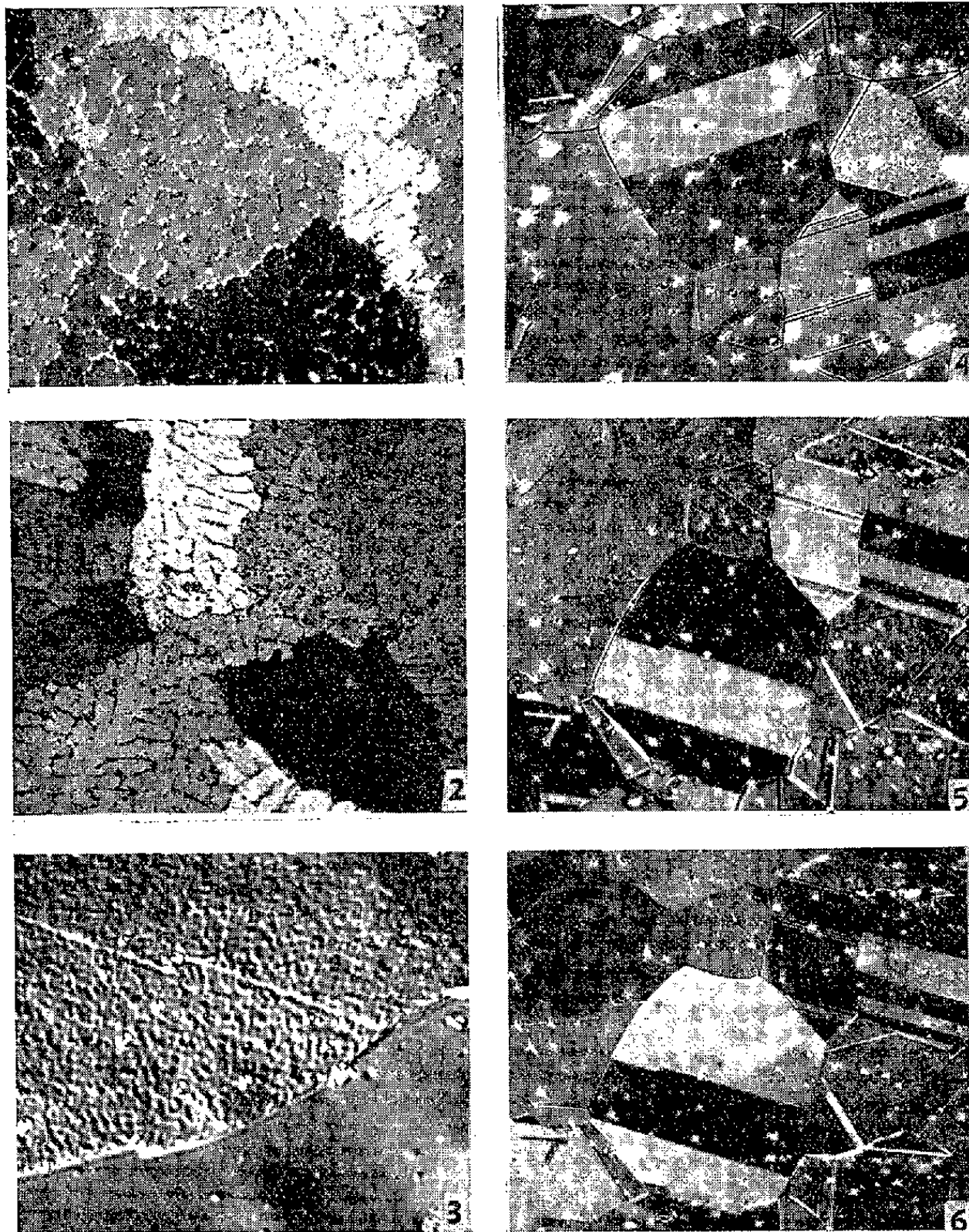


Fig. 1. — Alliage Y (Al, 4 % Cu, 2 % Ni, 1,5 % Mg, 0,5 % Si) coulé, oxydé.  
Lumière polarisée réfléchie. (G  $\times$  120.)

Fig. 2. — Réplique du spécimen de la figure 1. — Lumière polarisée transmise. (G  $\times$  120.)

Fig. 3. — Acier 18/8 hypertrempé, attaqué anodiquement. Photographie prise en contraste interférentiel.  
(G  $\times$  1500.)

Fig. 4. — Même spécimen que la figure 3. Lumière polarisée réfléchie. (G  $\times$  300.)

Fig. 5. — Champ de la figure 4 sur la réplique. Lumière polarisée réfléchie. (G  $\times$  300.)

Fig. 6. — Comme figure 5, après rotation de la platine de 90°. (G  $\times$  300.)

au plus de distinguer les contours des grains. Un traitement anodique de 2 mn avec le tampon imbibé d'une solution d'acide oxalique à 10 %, sous 2-2,5 A/dm<sup>2</sup>, provoque une attaque intergranulaire assez prononcée

et un submicrogravage spécifique des grains, très comparables à celui observé sur les métaux légers oxydés anodiquement (*fig. 3*). A cet état la surface réagit à la lumière polarisée (*fig. 4*).

Plusieurs répliques successives se comportent vis-à-vis de la lumière normale, du contraste interférentiel et de la lumière polarisée exactement comme celles prises sur les métaux légers. Après métallisation à l'aluminium l'anisotropie est rétablie, et les contrastes sont souvent meilleurs que sur la surface originale (*fig. 5 et 6*).

*Conclusions.* — Nos résultats, dont la discussion sera publiée ailleurs, sont difficilement conciliables avec certaines des hypothèses envisagées pour expliquer, par exemple, l'origine de l'anisotropie des pellicules d'oxydation anodique <sup>(1)</sup> : ils semblent, au contraire, confirmer le rôle essentiel de la topographie de la surface <sup>(8)</sup>, puisque le submicroprofil révélé par le contraste interférentiel est apparemment le seul caractère commun à l'échantillon et à sa réplique.

Ces résultats présentent, en outre, un intérêt pratique incontestable pour les applications aux examens métallographiques non destructifs des méthodes du tampon électrolytique et des répliques.

<sup>(1)</sup> Voir par exemple : P. LACOMBE et L. BEAUJARD, *Commission technique des États et Propriétés de surface des métaux*, Paris, 1944, p. 73; A. HONE et E. PEARSON, *Metal Progress*, 53, 1948, p. 363; P. R. SPERRY, *J. Metals*, 2, 1950, p. 103.

<sup>(2)</sup> L. CAPDECOMME, *Métaux, Corrosion, Usure*, 16, 1941, p. 77; D. H. WOODARD, *J. Metals*, 1, 1949, p. 722.

<sup>(3)</sup> P. A. JACQUET, *Rev. Nickel*, 20, 1954, p. 1.

<sup>(4)</sup> P. A. JACQUET et A. VAN EFFENTERRE, *Rev. Métallurgie*, 54, 1957, p. 107.

<sup>(5)</sup> P. A. JACQUET, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2068.

<sup>(6)</sup> P. A. JACQUET, à paraître dans *La Recherche Aéronautique*.

<sup>(7)</sup> Voir pour un exposé général : P. LACOMBE et M. MOUFLARD, *Métaux, Corrosion, Industries*, 28, 1953, p. 471.

<sup>(8)</sup> E. C. W. PERRYMAN et J. M. LACK, *Nature*, 167, 1951, p. 479.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude des modifications de structure survenant au cours de la déformation à chaud d'une austénite stable et d'un fer doux.* Note (\*) de MM. RAMCHANDRA TAMHANKAR, GILLES POMEY, JEAN PLATEAU et GUY HENRY, présentée par M. Albert Portevin.

Étude et comparaison des modifications de structure intervenant au cours du fluage et de la traction à chaud, dans une austénite à 36 % de nickel et 10 % de chrome, et dans un fer à 0,003 % de carbone. Examen des glissements intergranulaires, de la polygonisation, de la migration aux joints. Relation entre ces phénomènes et la possibilité de déterminer la température d'équicohésion.

Nous avons étudié les modifications de structure se produisant au cours de la déformation plastique à chaud dans deux aciers à une phase : une



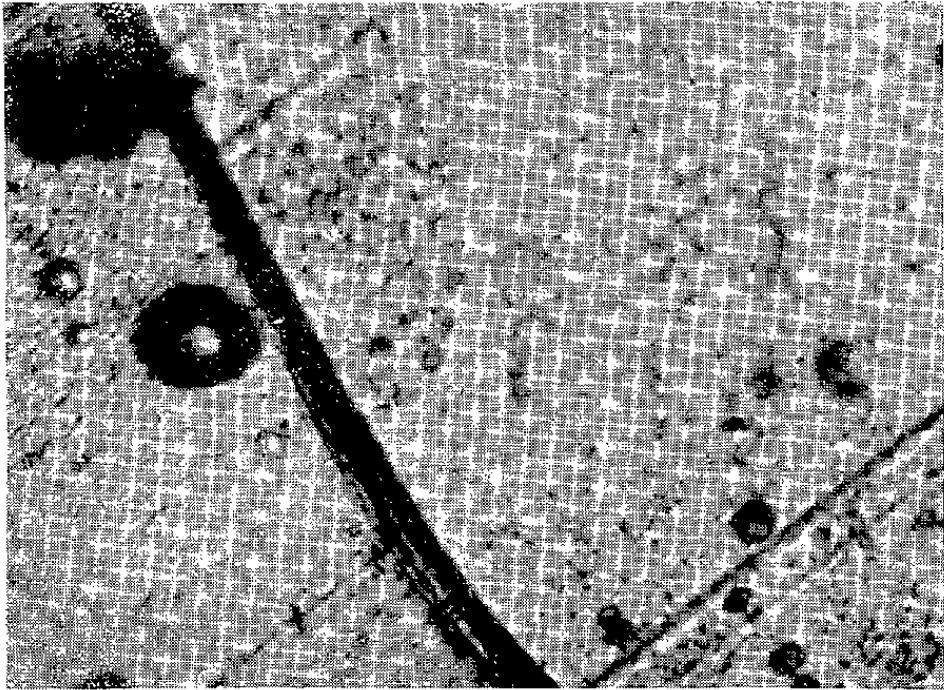


Fig. 1 ( $\times 300$ ).

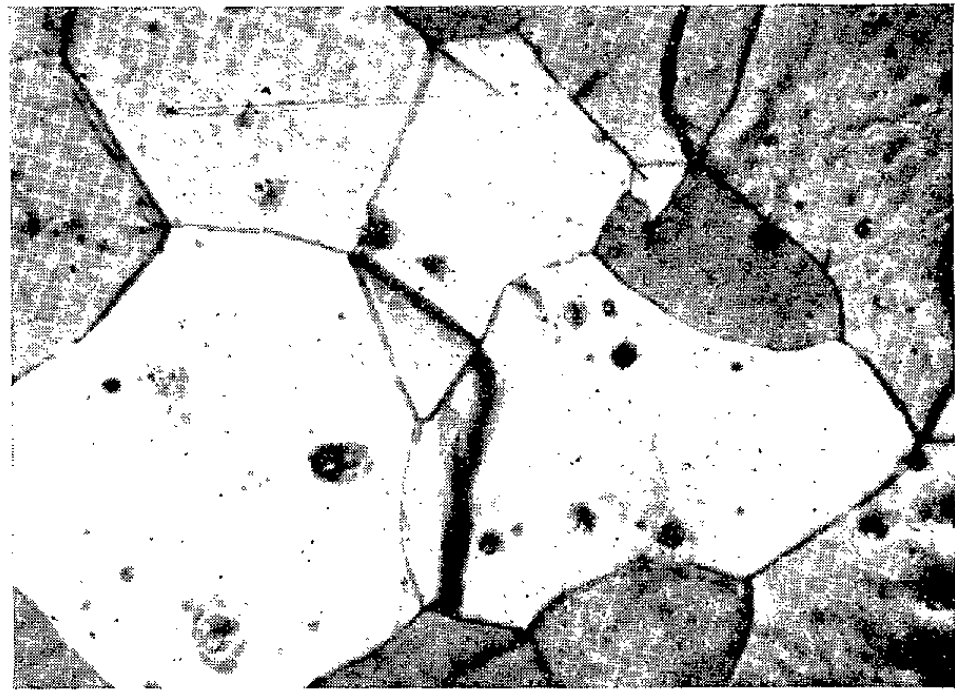


Fig. 2 ( $\times 240$ ).

Fig. 1 et 2. — Micrographies prises à la surface d'une éprouvette de fer ayant subi un essai de fluage à 750°C.

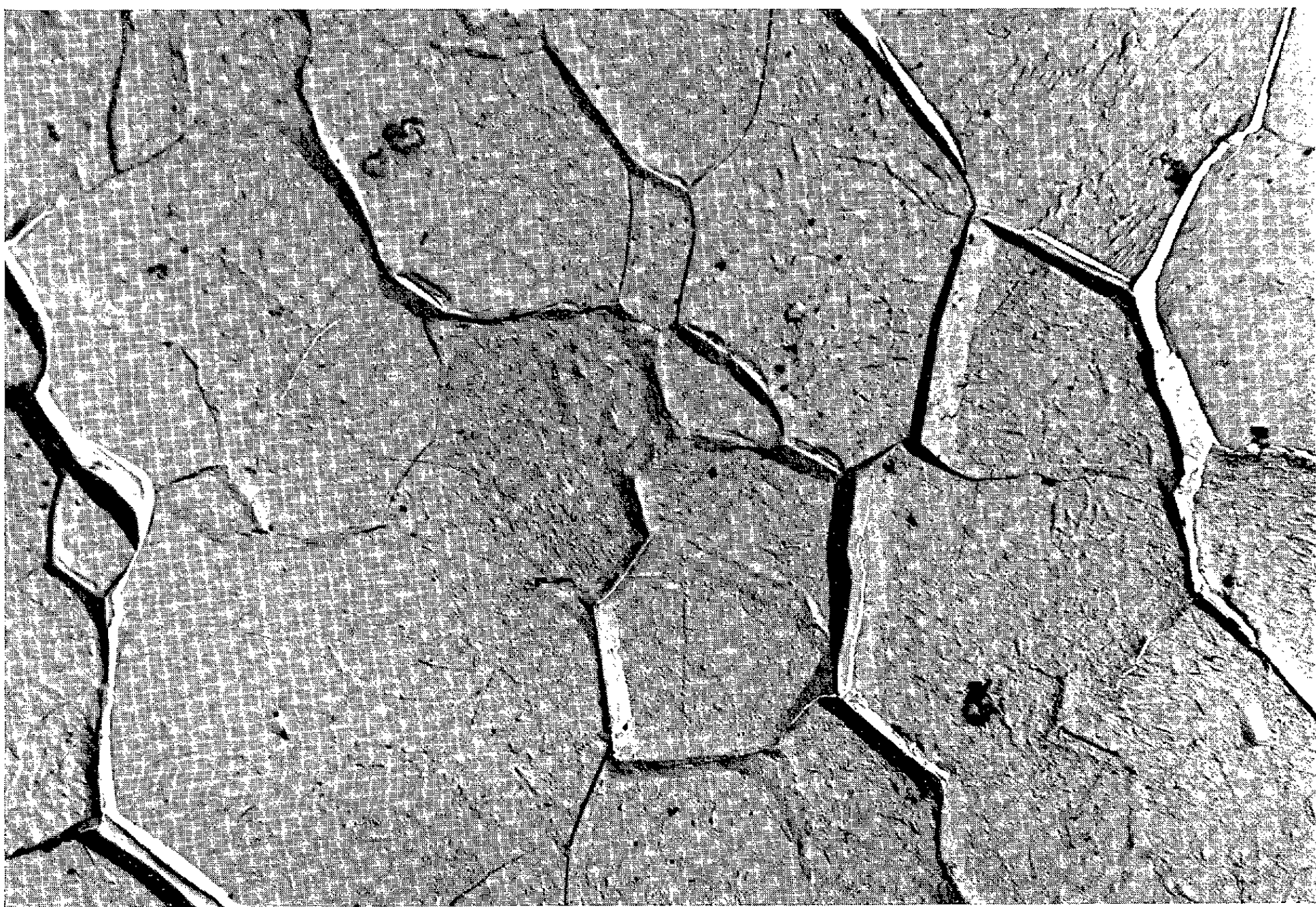


Fig. 3 ( $\times 6\,000$ ).

Fig. 3. — Micrographie électronique. Section d'une éprouvette de fer rompue par traction à 750°C. Polygonisation.



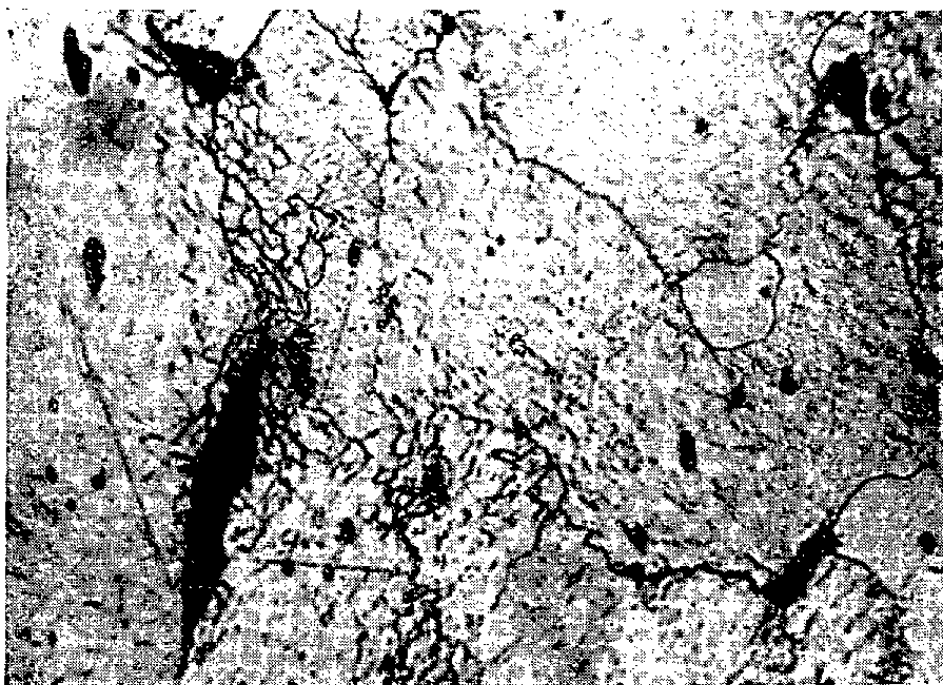


Fig. 4 ( $\times 150$ ).

Fig. 4. — Micrographie optique de la section d'une éprouvette de fer rompue par traction à 750° C.  
Polygonisation et fissure intergranulaire.



Fig. 5 ( $\times 300$ ).

Fig. 5. — Micrographie optique de la surface d'une éprouvette de fer, après fluage à 750° C. Migration des joints de grain.

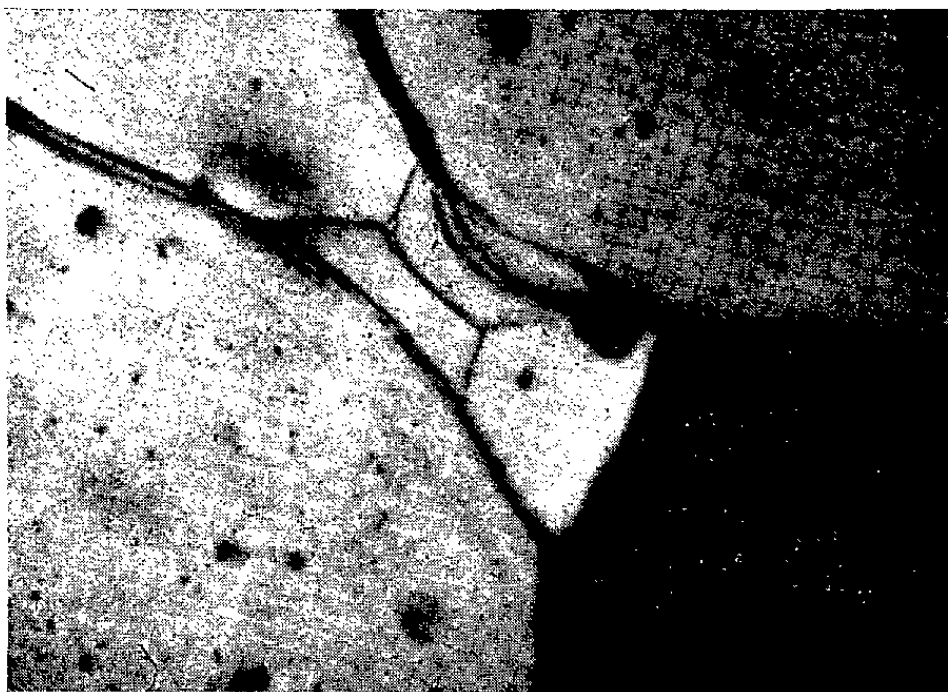


Fig. 6 ( $\times 950$ ).

Fig. 6. — Micrographie optique de la surface d'une éprouvette de fer, après fluage à 750° C. Migration des joints.

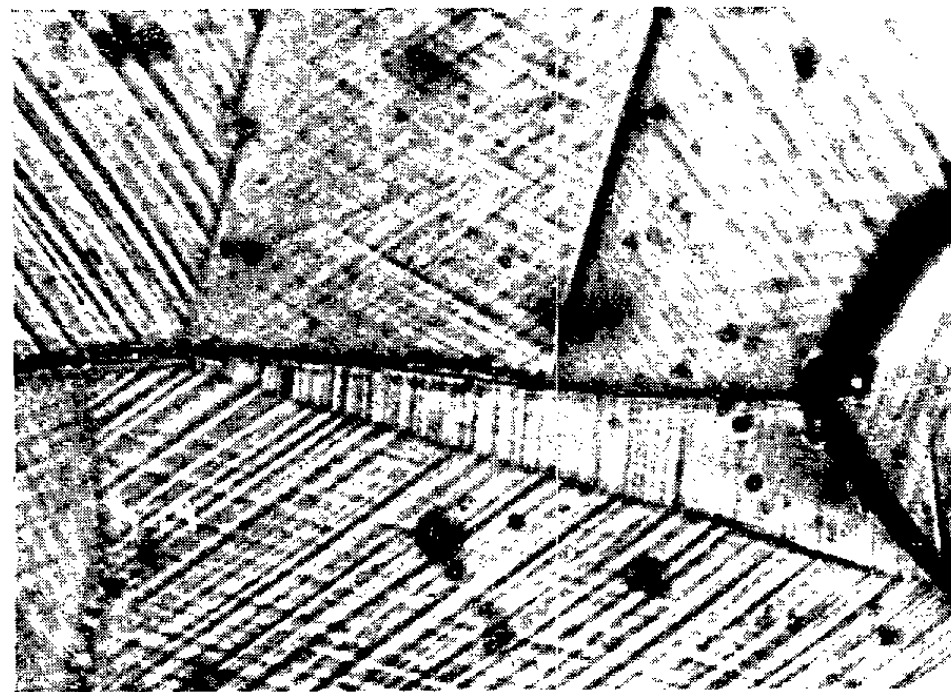


Fig. 7 ( $\times 500$ ).

Fig. 7. — Lignes de glissement à la surface d'une éprouvette d'acier austénitique, après fluage à 600° C.

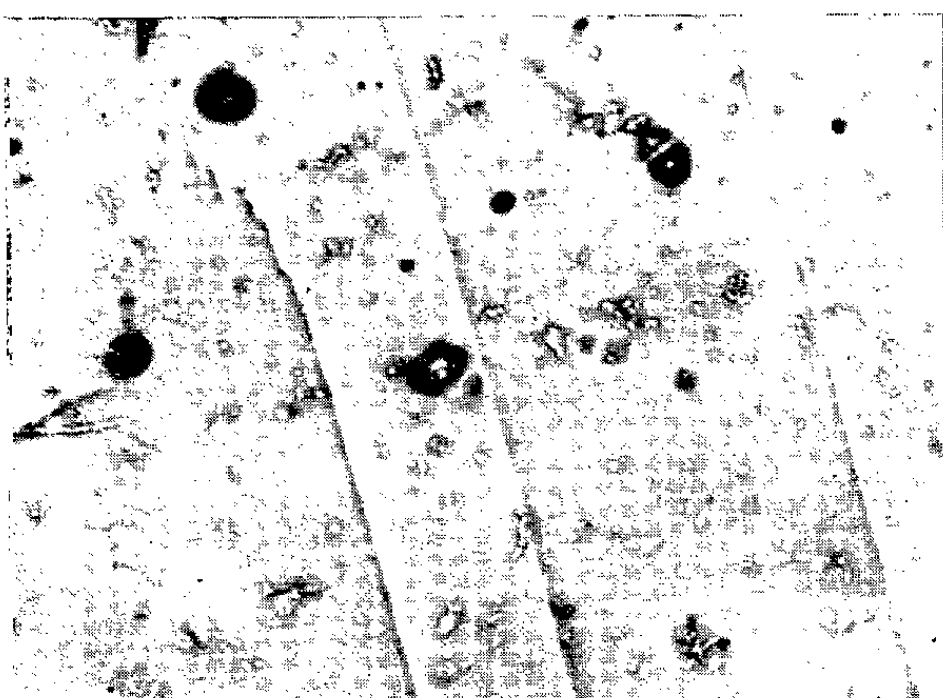


Fig. 8 ( $\times 500$ ).

Fig. 8. — Macle à la surface d'une éprouvette d'acier austénitique, après fluage à 800° C.

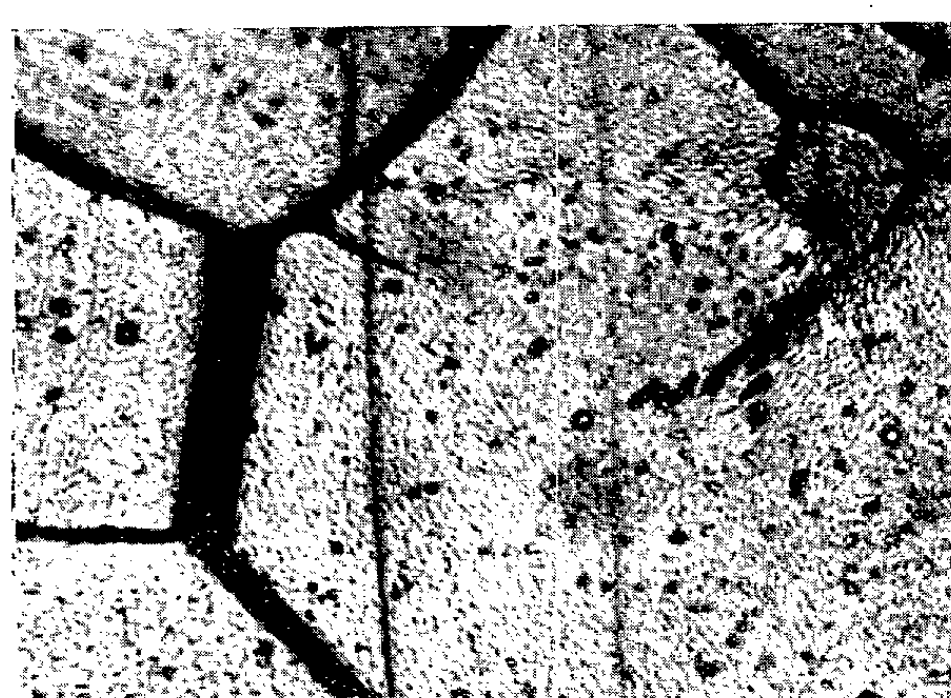


Fig. 9 ( $\times 500$ ).

Fig. 9. — Glissements intergranulaires à la surface d'une éprouvette d'acier austénitique, après fluage à 600° C.

austénite résistant à chaud, contenant 0,03 % de carbone, 36 % de nickel et 10 % de chrome, et un fer à 0,003 % de carbone, obtenu par décarburation dans l'hydrogène d'un fer industriel.

Les essais, qui ont porté sur des éprouvettes de grosseurs de grains variées, ont été effectués par traction (entre 20 et 750° C, à des vitesses d'allongement allant de  $4 \cdot 10^{-6}$  à  $4 \cdot 10^{-4}$  par seconde), par fluage (entre 550 et 900° C, le plus souvent jusqu'à la fin de la période à vitesse stationnaire) et par frottement interne (entre 20° C et la température de fusion).

Les modifications de structure ont été étudiées par diffraction des rayons X et par micrographie. Les rayons X ont été utilisés pour contrôler l'état de recristallisation initial des éprouvettes, et suivre, au cours de la déformation, la distorsion du réseau et la polygonisation. Un micropinceau de 50  $\mu$  de diamètre a permis d'étudier les éprouvettes à grains les plus fins et de comparer, dans les éprouvettes à gros grains, le centre et le bord des grains. Des micrographies optiques et électroniques ont été prises soit sur des sections polies, soit à la surface même des éprouvettes. Une attaque colorante a permis de préciser éventuellement le sens de déplacement des joints.

La microfractographie (examen des surfaces de ruptures au microscope électronique, par répliques directes au carbone) a également été utilisée, soit pour observer les surfaces de rupture obtenues à chaud, en atmosphère neutre, soit pour déceler sur la surface de rupture d'éprouvettes déformées à chaud, puis rompues à basse température, les zones intergranulaires déconsolidées ou fissurées à chaud.

*Fer.* — Les mesures de frottement interne et la micrographie (*fig. 1*) montrent que les *glissements intergranulaires* débutent, dans le fer, vers 500° C; leur amplitude croît à la fois avec la déformation et avec la température de l'essai. Ces glissements ne sont possibles que s'il y a simultanément des déformations intracristallines : celles-ci sont fréquemment localisées dans des bandes de déformation prolongeant les joints de grains, comme le montre la figure 2. La *polygonisation* s'observe à partir de 500° C également, pour des allongements de l'ordre de 5 %, tandis que, à plus haute température, elle est visible pour des allongements plus faibles. A basse température, elle s'accompagne d'un astérisme notable, mais elle est presque parfaite au-dessus de 650° C. D'autre part, la dimension des sous-grains croît avec la température et avec la grosseur de grain initiale. Les figures 3 et 4 représentent des micrographies faites sur la coupe, attaquée au nital, d'une éprouvette rompue par traction à 750° C. La micrographie optique (*fig. 4*) montre la polygonisation, marquée surtout au voisinage des joints de grains. Une fissure intergranulaire s'est développée précisément dans une région où la polygonisation au voisinage des joints est très marquée. A plus fort grandissement, de telles régions présentent l'aspect de la figure 3

qui montre des sous-grains, eux-mêmes subdivisés par des contours plus ou moins nets. Sur la même éprouvette, la diffraction des rayons X indique des désorientations pouvant atteindre  $20^\circ$  entre les sous-grains d'un même grain; la comparaison du centre et du bord des grains montre que les désorientations sont grandes surtout pour les zones du bord. D'autre part, la dimension moyenne des sous-grains, évaluée d'après les résultats fournis par les rayons X, est de l'ordre de  $5\mu$  : tous ces résultats sont en bon accord avec ceux de la micrographie. La *migration des joints* est visible micrographiquement dès  $550^\circ\text{C}$ , mais son amplitude reste faible tant que les sous-grains sont petits; elle devient importante au-dessus de  $650^\circ\text{C}$ . Les figures 5 et 6 en montrent quelques aspects.

*Acier austénitique.* — Dans ce cas, les examens en surface permettent d'observer les *lignes de glissements*, comme le montre la figure 7. Cependant, si la déformation a lieu à  $800^\circ\text{C}$  ou au-dessus, les glissements sont si fins qu'il n'y a plus de lignes de glissement visibles au microscope optique. On observe, par contre, des macles (fig. 8) dont les contours irréguliers laissent penser qu'elles participent à la déformation. Les *glissements intergranulaires* (fig. 9) apparaissent vers  $600^\circ\text{C}$ , et, comme dans le cas du fer, croissent d'amplitude avec la température. Nous n'avons pas pu mettre en évidence les sous-joints par micrographie, si bien que la *polygonisation* n'est révélée micrographiquement que par l'aspect contourné des joints, analogue à celui des joints du fer polygonisé (fig. 4). La diffraction des rayons X montre que les désorientations entre les sous-grains sont moins fortes que dans le cas du fer et que, quelle que soit la température de l'essai, la polygonisation est beaucoup moins parfaite : il subsiste un certain astérisme, dans les taches ponctuées, même pour les essais effectués aux températures les plus élevées étudiées. La *migration des joints* est très faible à toute température. Enfin il apparaît, vers  $750$  à  $800^\circ\text{C}$ , un précipité intergranulaire aux joints des grains. Il se peut que cette précipitation contribue à freiner la migration des joints.

*Température d'équicohésion.* — A partir des résultats des essais de traction et de fluage, nous avons cherché à déterminer, dans les deux métaux étudiés, la température d'équicohésion. Dans le cas de l'acier austénitique, la comparaison des résultats des essais de traction obtenus sur des éprouvettes de différentes grosseurs de grains nous a montré que cette température décroît de  $750$  à  $600^\circ\text{C}$  environ quand l'allongement croît. Le fluage donne un résultat peu différent. La température d'équicohésion correspondant à l'allongement de rupture peut être déterminée également à partir des propriétés des éprouvettes rompues : *striction*, qui décroît brusquement au passage de la température d'équicohésion; *mode de rupture* qui est intergranulaire au-dessus de la température d'équicohésion alors qu'il est ductile aux basses températures d'essai; *allongement résiduel* à  $-200^\circ\text{C}$

d'éprouvettes essayées à chaud, qui est particulièrement sensible aux décohésions et déconsolidations intergranulaires. Toutes ces méthodes donnent des résultats concordants. Par contre, dans le cas du fer, bien que l'apparition des glissements intergranulaires soit prouvée par le frottement interne et la micrographie, bien que le faciès de rupture change de nature, la température d'équicohésion ne peut pas être mise en évidence en comparant la résistance à la déformation d'éprouvettes à grains respectivement gros et fins.

*Conclusion.* — Les examens métallographiques montrent une importante différence de comportement entre le fer et l'acier austénitique : on peut dire que, dans ce dernier métal, les phénomènes de réorganisation du réseau, polygonisation et migration des joints de grains, sont beaucoup moins marqués que dans le cas du fer. Ainsi, pour l'acier austénitique, les glissements intergranulaires sont le seul phénomène nouveau qui prenne de l'importance au-dessus de la zone des températures d'équicohésion; leur effet est de faire apparaître des décohésions intergranulaires : d'où toutes les manifestations de l'équicohésion que nous avons observées. Dans le cas du fer, au contraire, l'intervention des glissements intergranulaires est masquée par celle des phénomènes de réorganisation du réseau, qui se manifestent à peu près à partir de la même température : *migration des joints* qui effacent les joints primitifs et empêchent leur glissement et *polygonisation* poussée, avec des sous-grains tellement désorientés, au moins au voisinage des joints, qu'on peut dire que le grain initial est remplacé par de petits cristallites plus fins, ce qui rend la définition de l'équicohésion impossible.

(\*) Séance du 23 septembre 1957.

(Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence d'une « déshomogénéisation » du carbone dans une solution solide austénitique.* Note de MM. **LOUIS COLOMBIER**, **JOSEPH HOCHMANN** et **JEAN BOURRAT**, présentée par M. Pierre Chevenard.

La notion de « déshomogénéisation » des solutions solides a été introduite par l'un de nous, il y a une dizaine d'années, pour expliquer certains phénomènes qui n'étaient concevables que dans l'hypothèse où les joints des grains d'une solution solide, austénite en particulier, constituaient une hétérogénéité non seulement physique mais également chimique <sup>(1)</sup>.

Ces variations, positives ou négatives, de concentration dans les joints des grains proviendraient des effets de tension superficielle existant au contact de deux grains de même composition mais d'orientations diffé-



rentes, effets analogues à ceux décrits par Gibbs pour le contact entre deux phases.

Cette hypothèse de la déshomogénéisation a fourni des explications satisfaisantes des phénomènes de surchauffe et de fragilité de revenu <sup>(2)</sup> et de diverses autres observations <sup>(3)</sup>; elle a été évoquée par A. Portevin et ses collaborateurs pour expliquer les conditions d'apparition de la structure de Widmanstätten dans le cas particulier d'un acier hypoeutectoïde <sup>(4)</sup>. Une telle déshomogénéisation a été observée directement dans des ferrites au chrome <sup>(5)</sup> et a été appliquée également à la théorie de la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables au chrome-nickel austénitiques <sup>(6)</sup> et, très récemment, à l'explication de structures particulières d'aciers à deux phases ferrite-austénite <sup>(7)</sup>.

Dans le cas particulier de la corrosion intergranulaire des austénites, on a été conduit à supposer que, dans la solution solide, il existait déjà à haute température une concentration de carbone dans les joints des grains, seule manière d'expliquer une précipitation dans un temps très court de maintien, à une température où la diffusion n'est pas extrêmement rapide.

Mais cette explication commode restait hypothétique tant qu'une mise en évidence directe de la concentration du carbone n'avait pas pu être faite.

Nous avons pensé que l'introduction dans une telle austénite de carbone radioactif ( $C_{14}$ ) pourrait permettre, par autoradiographie, de constater une localisation du carbone dans la solution solide.

Pour cela, nous avons introduit du carbone radioactif par cémentation dans une austénite au nickel-chrome de composition :

$$\frac{C}{0,014}, \quad \frac{Ni}{12,8}, \quad \frac{Cr}{18,0}.$$

La cémentation était faite dans les conditions suivantes.

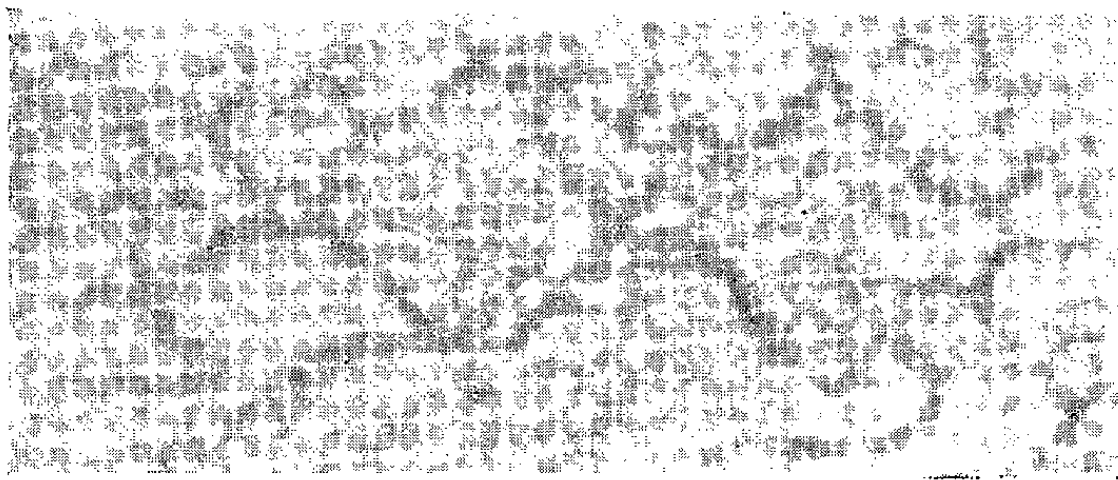
L'échantillon à cémenter, d'un poids voisin de 5 g, était placé dans un creuset en alliage nickel-chrome, avec un mélange de carbone et de carbonate de baryum, à carbone  $C_{14}$ , représentant une activité de 2 mC. Le creuset était introduit dans un tube laboratoire, dans lequel on faisait le vide, puis qu'on chauffait à 1100° C, température pour laquelle la pression des gaz (oxyde de carbone + gaz carbonique) est voisine de 100 mm de mercure. On laissait le mélange gazeux agir sur le métal pendant 15 h.

Après refroidissement de l'appareil, on transformait tout l'oxyde de carbone restant en gaz carbonique par une combustion catalytique sur fil de platine rougi en présence d'un excès d'oxygène. Le gaz carbonique était ensuite absorbé dans une solution concentrée de potasse qui permet d'éliminer toute activité.

Cette technique expérimentale nous a été indiquée par A. Kohn qui

l'a utilisée avec succès à l'Institut de Recherches de la Sidérurgie <sup>(8)</sup> et qui nous a aidé dans sa mise en œuvre.

Le métal ainsi carburé nous a servi pour introduire le carbone radioactif dans une quantité plus importante du même acier de base. Un lingotin de 250 g a été fondu par chauffage haute fréquence en atmosphère d'argon purifié. L'échantillon cémenté a été introduit en cours de fusion et la quantité de carbone désirée a été complétée par du fer pur carburé. On a ainsi obtenu un acier ayant la composition indiquée plus haut, sauf la teneur en carbone qui atteignait 0,12 %, dont une petite fraction en carbone radioactif  $C_{14}$ .



Ce lingotin a été forgé à basse température (750 à 800° C), puis laminé à froid en une bande de 2 mm d'épaisseur. C'est sur des échantillons découpés dans cette bande puis traités thermiquement que nous avons cherché à mettre en évidence par autoradiographie une éventuelle ségrégation du carbone.

La méthode d'autoradiographie utilisée est celle préconisée par A. Kohn <sup>(9)</sup>.

Sur la surface polie de l'échantillon était appliqué un film orthochromatique (Kodakline) avec une pression suffisante pour assurer un contact parfait entre le métal et le film. Le contact était maintenu pendant 10 jours pour permettre une impression suffisante par le rayonnement  $\beta$  du carbone  $C_{14}$ . Les autoradiographies ainsi obtenues étaient examinées par transparence et des agrandissements en étaient tirés.

Nos essais ont porté sur des échantillons traités entre 1000 et 1350° C avec trempe à l'eau pour obtenir une austénite sans aucune précipitation ainsi que cela a pu être vérifié par micrographie. Nous avons constaté également l'absence de toute trace de ferrite  $\delta$ . Le métal était donc bien constitué par une seule phase.

Pour toutes ces températures de traitement, l'autoradiographie nous a révélé une accumulation du carbone dans les joints des grains. La figure ci-dessus reproduit, avec un grandissement égal à 50, l'autoradiographie obtenue avec le métal traité à 1250° : le contraste est très net entre les joints et

la masse du métal, apportant la preuve cherchée d'une accumulation du carbone dans les joints des grains dans une solution solide que l'examen micrographique montrait homogène.

Nous apportons ainsi une vérification directe de la théorie de la déshomogénéisation qui, au moins dans le cas du carbone, cesse d'être hypothétique. Ces expériences apportent également une confirmation à l'explication que nous avons donnée de la sensibilité à la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables, en faisant cesser les contradictions qui apparaissaient dans les explications antérieures <sup>(6)</sup>.

(<sup>1</sup>) L. COLOMBIER, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 999.

(<sup>2</sup>) L. COLOMBIER, *Bulletin du Cercle d'Études des Métaux*, 4, 1946, p. 229 et 388.

(<sup>3</sup>) L. COLOMBIER, *Métaux et Corrosion*, 23, 1950, p. 295-307.

(<sup>4</sup>) A. PORTEVIN, A. CONSTANT et G. DELBART, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 209-212.

(<sup>5</sup>) J. HOCHMANN, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1950, *Bull. C. E. M.*, 5, 1950, p. 209-212.

(<sup>6</sup>) L. COLOMBIER et J. HOCHMANN, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 176.

(<sup>7</sup>) J. BOURRAT, L. COLOMBIER, J. HOCHMANN et J. PHILIBERT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1197.

(<sup>8</sup>) A. KOHN, *Publication I. R. S. I. D.*, B 29, juillet 1956, p. 171.

(<sup>9</sup>) A. KOHN, *Rev. Métal*, 48, 1951, p. 219.

#### CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le triuranate de lanthane.*

Note (\*) de M. JEAN MOEHLÉ, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de la réaction de l'oxyde de lanthane sur une solution de sel d'uranyle (acétate ou nitrate) a permis d'obtenir le triuranate de lanthane  $(U_3O_{10})_3La_2$ . Ce produit est stable jusqu'à 550°; il n'est attaqué par les acides qu'à partir du pH 5,37.

En 1907, Orloff (<sup>1</sup>) avait signalé la formation du triuranate de néodyme, en se basant sur l'analyse des produits qu'il avait obtenus par action de l'oxyde ou de l'hydroxyde de néodyme sur une solution d'acétate d'uranyle; mais il n'avait pas précisé les propriétés chimiques du nouveau composé.

En agitant à la température ordinaire une solution de sel d'uranyle (acétate ou nitrate) avec de l'oxyde de lanthane j'ai observé qu'il y avait transformation progressive de ce dernier en un produit jaune contenant de l'uranium.

Après une journée de traitement, quand on opère avec un léger excès de sel d'uranyle, la réaction est totale. On a le même résultat par une demi-heure d'agitation à la température du bain-marie.

L'analyse des produits obtenus correspond à la formule du triuranate  $(U_3O_{10})_3La_2$ . Par voie humide, les composés qui se forment entre l'oxyde uranique et les oxydes basiques sont généralement des diuranates. C'est pour cette raison qu'il a été indiqué ci-dessous les pourcentages d'oxyde de l'éventuel diuranate de lanthane  $(U_2O_7)_3La_2$ .

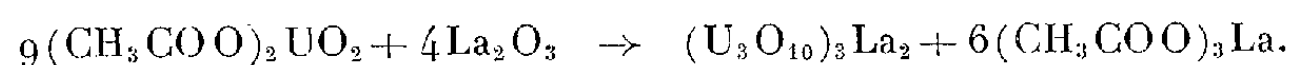
Les produits obtenus contiennent un grand nombre de molécules d'eau,

mais je les ai analysés après séchage à la température de 350°, ce qui les déshydrate complètement.

*Pourcentage d'oxydes.*

Oxydes.	Expérience.	Théorie	
		Diuranate.	Triuranate.
UO <sub>3</sub> .....	87,8	84	88,8
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	11,1	16	11,2

Par conséquent, la réaction entre l'acétate d'uranyle et l'oxyde de lanthane peut s'écrire



Ce résultat a été confirmé par l'étude de la réaction qui a été effectuée de la façon suivante :

A une quantité fixe de solution d'acétate d'uranyle N/10, on ajoute des quantités croissantes d'oxyde de lanthane. Pour chaque essai, les mesures de conductibilité électrique sont faites jusqu'à valeur constante au cours du temps. Ensuite, on détermine le pH. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 1. La courbe du pH montre un point d'inflexion à pH 5,5 pour un rapport molaire La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>UO<sub>2</sub> voisin de 4/9 qui est celui de la réaction.

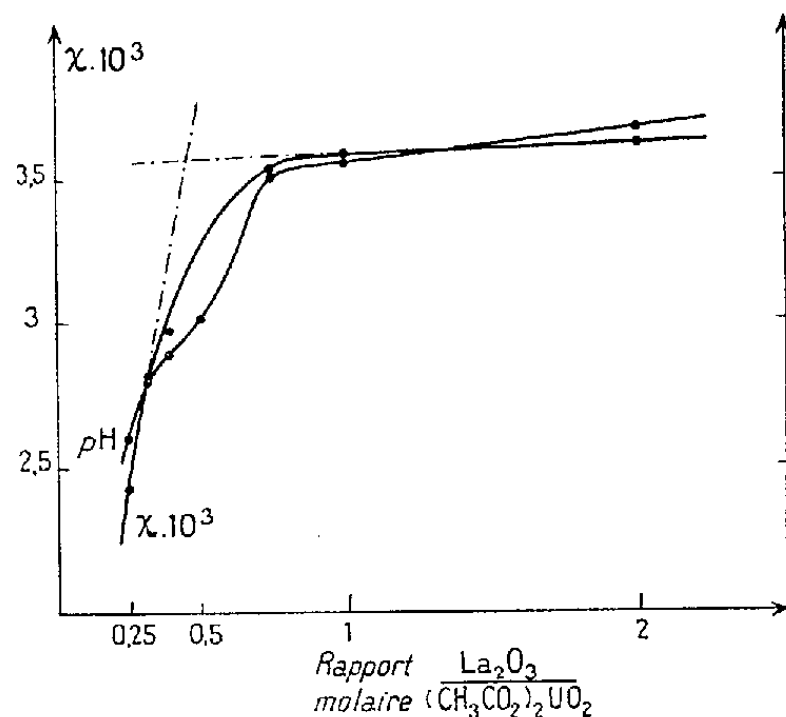


Fig. 1.

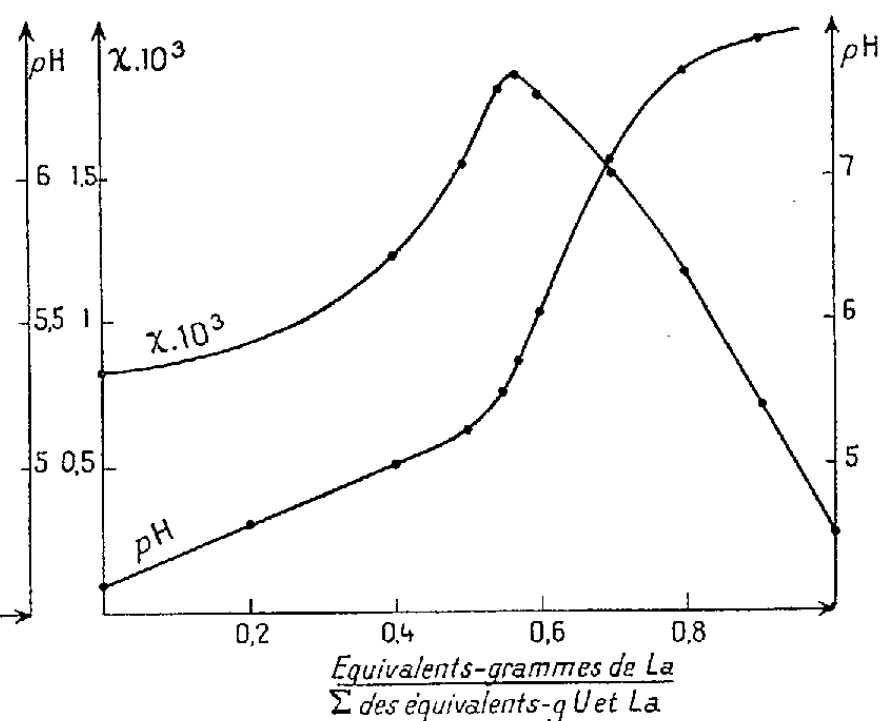


Fig. 2.

La courbe de conductibilité électrique présente deux branches rectilignes qui, prolongées, se coupent en un point d'abscisse 4/9. Cependant, la méthode des variations continues, appliquée à la conductibilité électrique, permet d'obtenir la courbe très démonstrative de la figure 2; elle présente un maximum accentué pour le rapport  $\text{La}_2\text{O}_3/(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 = 4/13$  celui de la réaction.

Pour étudier les propriétés du triuranate de lanthane, j'ai préparé ce produit en faisant réagir le sel d'uranyle sur l'oxyde de lanthane dans les proportions de la réaction.

En utilisant le nitrate ou l'acétate d'uranyle, les deux produits obtenus donnent le même spectre de diffraction aux rayons X, dont les trois plus fortes raies correspondent aux distances réticulaires : 7,235; 3,526; 3,157 calculées en angströms.

Le triuranate de lanthane est stable jusqu'à 550°; à des températures supérieures, sa couleur se modifie, elle passe du jaune au brun.

A froid, pendant quatre jours, l'action de l'eau paraît négligeable car le produit ainsi traité se comporte sous l'action de la température comme le produit initial.

J'ai étudié l'action des acides en agitant à la température ordinaire du triuranate de lanthane dans des solutions-tampon de pH divers compris entre 3,72 et 5,57. Il y a passage de l'uranium dans la solution quand le pH est de 5,37.

(\*) Séance du 26 août 1957.

(<sup>1</sup>) ORLOFF, *Chem. Ztg.*, 31, 1907, p. 1119.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'amines primaires  $\gamma$  et  $\delta$ -éthyléniques*. Note (\*) de MM. OLIVIER RIOBÉ et HENRI COTTIN, présentée par M. Marcel Delépine.

Les alcools  $\beta$  et  $\gamma$ -éthyléniques sont transformés en éthers halohydriques. Les amines primaires sont alors obtenues, soit par la synthèse de Gabriel, soit par action de KCN suivie d'une hydrogénation chimique.

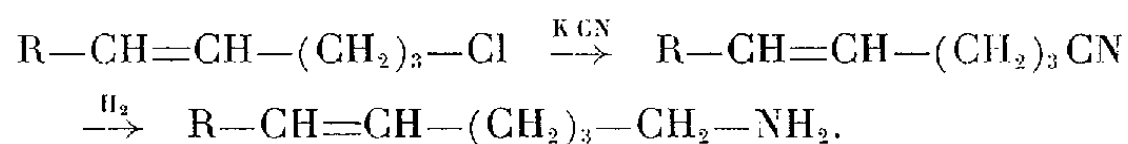
Les alcools primaires  $\beta$  et  $\gamma$ -éthyléniques, obtenus facilement à partir des cycles halogénés tétrahydrofuranniques et tétrahydropyranniques, sont des produits intermédiaires de grand intérêt pour préparer leurs éthers halohydriques. On parvient aux amines primaires éthyléniques, soit à l'aide des iodures par la synthèse classique de Gabriel (Méthode I), soit à l'aide des chlorures transformés en nitriles, qui sont ensuite hydrogénés chimiquement (Méthode II). Cette seconde méthode est beaucoup plus avantageuse, et les rendements des réactions sont en particulier très intéressants.

A. *Amines primaires  $\gamma$ -éthyléniques*. — Nous avons déjà décrit (<sup>1</sup>) la préparation de l'amino-1 hexène-4 par la méthode I. Le rendement général, calculé sur le dihydropyranne, était de 20 %. Nous avons préparé cette même amine, à partir du pentène-3 ol-1. L'action du cyanure de potassium en milieu glycolique sur le chloro-1 pentène-3 donne, avec un rendement de 80 %, l'*hexène-4 nitrile* C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N, É 166°;  $d_4^{20}$  0,842. L'hydrogénation chimique par le sodium et l'alcool (<sup>2</sup>) conduit à l'*amino-1 hexène-4*, dont les constantes sont en bon

accord avec celles que nous avons indiquées : É 134-135°; picrate, F 125°; oxalate acide, F 139°. Le rendement total, calculé sur le tétrahydrofuranne servant à préparer le pentène-3 ol-1, est de 40 %.

Tous les homologues supérieurs de l'amino-1 hexène-4 pourront être obtenus de cette manière à partir des alcools β-éthyléniques. Le premier terme : l'amino-1 pentène-4, déjà décrit par l'un de nous <sup>(3)</sup>, est préparé très aisément à partir de l'alcool tétrahydrofurfurylique (Méthode I). On obtient successivement : le pentène-4 ol-1; le chloro-1 pentène-4; l'iodo-1 pentène-4, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>I, É<sub>25</sub> 62°;  $d_4^{18}$  1,551;  $n_D^{18}$  1,5158; le *pentényl phthalimide*, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, F 44°; N %, calculé 6,51; trouvé 6,44; et finalement l'amino-1 pentène-4.

B. *Amines primaires δ-éthyléniques*. — L'hydrogénation chimique des nitriles par le sodium et l'alcool <sup>(2)</sup> s'effectuant avec des rendements moyens de 80 à 85 %, nous pouvons préparer toutes les amines primaires δ-éthyléniques par la méthode II, à partir des éthers chlorés des alcools γ-éthyléniques :



Nous donnons ci-dessous quelques constantes d'amines ainsi obtenues et décrivons quelques intermédiaires nouveaux :

R=H. — *Amino-1 hexène-5*, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N, É 132°;  $d_4^{18}$  0,785;  $n_D^{18}$  1,4424; *picrate d'amino-1 hexène-5*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, F 117°; *oxalate acide d'amino-1 hexène-5*, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>, F 135°.

R=CH<sub>3</sub>. — *Heptène-5 nitrile*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N, É 187°;  $d_4^{20}$  0,845; *amino-1 heptène-5*, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>N, É 156°;  $d_4^{20}$  0,804.

R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. — *Chloro-1 heptène-4*, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>Cl, É 157°;  $d_4^{20}$  0,897; *octène-5 nitrile*, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N, É 205°;  $d_4^{20}$  0,835; *amino-1 octène-5*, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N, É 177°;  $d_4^{20}$  0,806.

(\*) Séance du 23 septembre 1957.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1783.

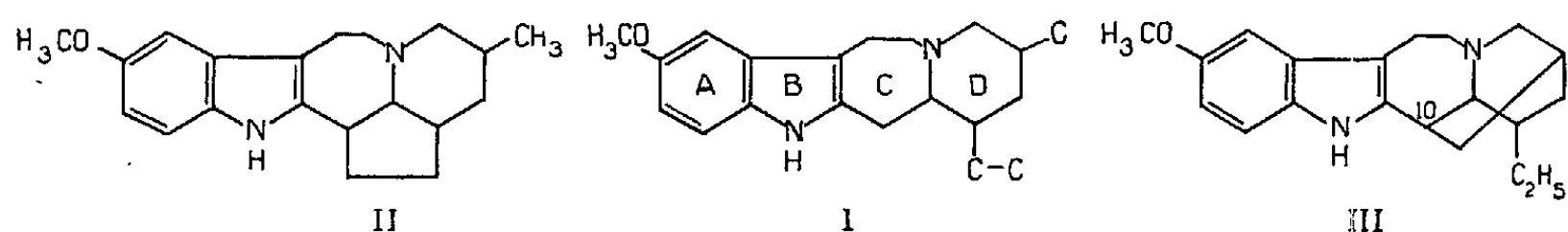
(2) LAMANT, *Thèse doctorat*, Paris, 1957.

(3) H. COTTIN, *Thèse pharmacie*, Angers, 1935.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Ibogaïne et voacangine*. Note (\*) de MM. FRANÇOIS PERCHERON, ALAIN LE HIR, ROBERT GOUTAREL et MAURICE-MARIE JANOT, présentée par M. Marcel Delépine.

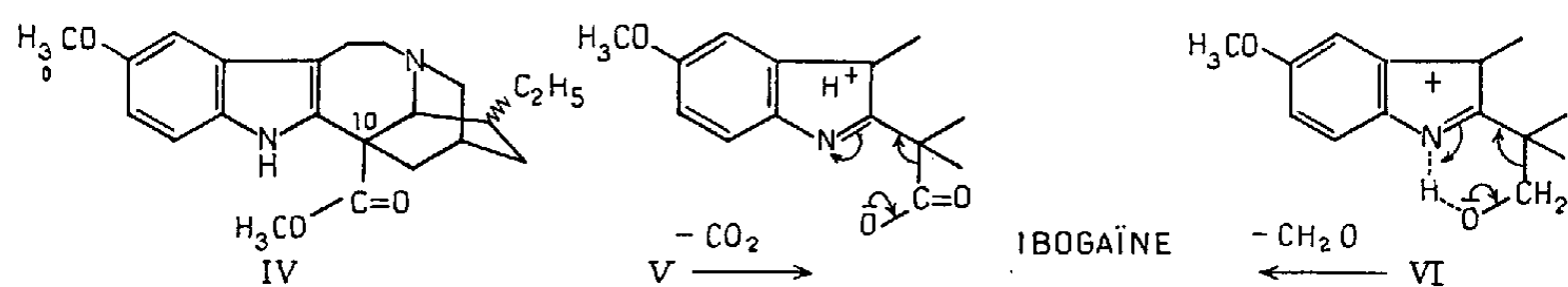
L'obtention d'ibogaïne à partir de la voacangine par décarboxylation de l'acide voacangique et par pyrolyse du voacangol avec départ de formaldéhyde, est interprétée en plaçant le groupe ester méthylique de la voacangine sur le carbone tertiaire en α du noyau indol. Une hypothèse biogénétique des alcaloïdes du groupe de l'ibogaïne est proposée.

L'un de nous <sup>(1)</sup> avait précédemment établi la formule partielle I de l'ibogaïne comportant les quatre cycles A, B, C, D et proposé la formule de travail II possédant un groupe (C) —CH<sub>3</sub>.



De récentes investigations <sup>(2)</sup> ont montré que le groupe méthyle libre faisait partie d'une chaîne éthyle et que, par conséquent, la formule II était à rejeter. W. I. Taylor <sup>(3)</sup> a proposé la formule III pour l'ibogaïne, en tenant compte de la présence du groupe éthyle. Cette formule étant, d'autre part, justifiée par l'établissement de la structure de deux dérivés obtenus par deshydrogénation sélénique, doit être considérée comme définitive. Entre temps, la distillation sur poudre de zinc de l'ibogamine (desméthoxy-ibogaïne) nous ayant conduit à l'isolement du méthyl-3 carbazol, nous avons admis pour les alcaloïdes du groupe de l'ibogaïne une formule carbazolique <sup>(2)</sup>. Il apparaît que l'obtention de dérivés du carbazol dans de telles conditions, indique seulement la présence de l'enchaînement —C—C— en  $\alpha$  et en  $\beta$  de l'indol, le troisième cycle du carbazol se faisant par élimination de l'hétéro-atome d'azote du cycle C heptatomique. Quant à la position du groupe méthyle sur le carbazol, elle est encore moins significative, ce groupement pouvant être placé en para de l'azote soit par transposition, soit par condensation comme il semble que ce soit le cas à propos de la strychnine <sup>(4)</sup>.

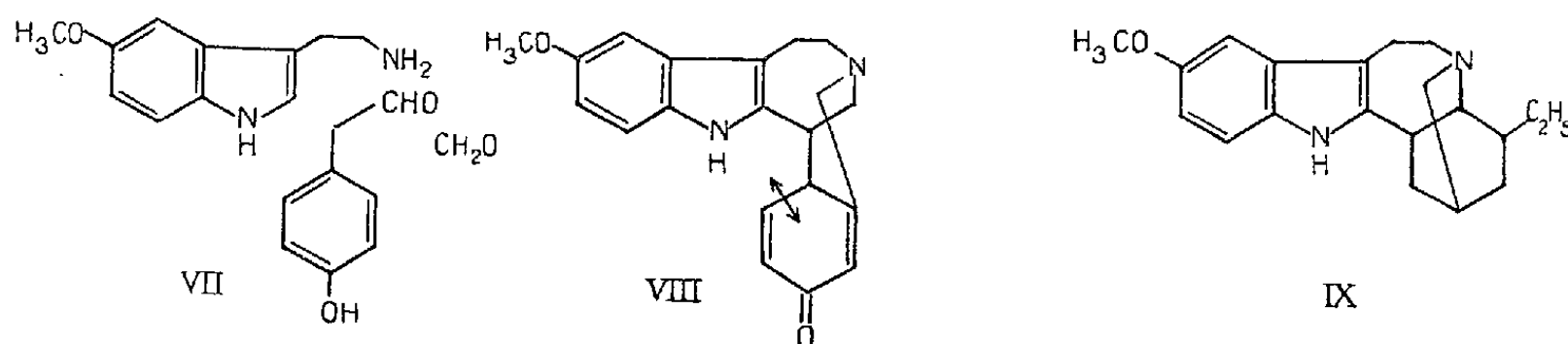
La voacangine est une carbométhoxy-ibogaïne <sup>(5)</sup> et à la suite des réactions effectuées sur la voacamine <sup>(6)</sup>, nous avons admis que le groupe ester méthylique était vraisemblablement placé, dans la voacangine, sur le carbone en  $\alpha$  du groupe indol. C'est aussi cette position (carbone 10) qui est retenue par W. I. Taylor <sup>(3)</sup> comme étant la plus probable. La



voacangine répond donc à la formule IV. La position du groupe ester méthylique sur le carbone 10 permet d'expliquer le départ de CO<sub>2</sub> dans l'acide voacangique, ce départ étant facilité en milieu acide par la possibilité de l'existence de la forme tautomère indolique selon V. Nous avons

préparé le *voacangol* par réduction de la voacangine par  $\text{AlLiH}_4$  :  $F\ 203^\circ$ ,  $[\alpha]_D + 38^\circ (\text{CHCl}_3)$ ,  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$ , calculé %, C 74,08; H 8,29; N 8,23; trouvé %, C 74,36; H 8,33; N 8,11. Par chauffage vers  $210^\circ$ , température légèrement supérieure au point de fusion, le *voacangol* perd une molécule de formaldéhyde (caractérisé par sa réaction avec l'acide chromotrope) et conduit à l'*ibogaïne*. Cette élimination de  $\text{CH}_2\text{O}$  ne peut apparemment s'expliquer que par la position très particulière du groupement  $\text{CH}_2\text{OH}$  du voacangol. En effet, si l'on considère le voacangol sous la forme tautomère indolique VI, on voit que l'atome d'azote indolique peut réaliser une liaison hydrogène avec le groupe alcool (cette chélation étant confirmée par le spectre infrarouge du voacangol). Un cycle hexagonal pratiquement plan est ainsi réalisé, permettant un transfert circulaire d'électrons facilitant l'élimination de la molécule de formaldéhyde par réaction thermique.

La réduction du tosylate de voacangol conduit à la méthyl-10 ibogaïne ( $F\ 189-190^\circ$ ;  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{ON}_2$ ; calculé %, C 77,73; H 8,70; N 8,63; trouvé %, C 77,6; H 8,7; N 8,7).



Il est désormais possible de proposer une hypothèse biogénétique des alcaloïdes du groupe de l'ibogaïne à partir des trois acides aminés classiques (ou de leurs équivalents) : tryptophane, hydroxy-phénylalanine et glycofolle (ou son équivalent le formaldéhyde) VII. Le produit de condensation réagissant sous la forme tautomère cétonique, peut subir une rupture selon VIII et conduit par une nouvelle cyclisation à l'ibogaïne IX (identique à III) dont la formule comporte une chaîne éthyle.

(\*) Séance du 23 septembre 1957.

(<sup>1</sup>) R. GOUTAREL, *Thèse Doct. Sciences*, Paris, 1954.

(<sup>2</sup>) F. PERCHERON et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. Chim.*, 1957 (sous presse); R. GOUTAREL, F. PERCHERON, J. WOHLFAHRT et M.-M. JANOT, *Ann. pharm. fr.*, 15, 1957.

(<sup>3</sup>) *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3298.

(<sup>4</sup>) K. H. PAUSACKER et Sir R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1557.

(<sup>5</sup>) M.-M. JANOT et R. GOUTAREL, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 986.

(<sup>6</sup>) R. GOUTAREL, F. PERCHERON et M.-M. JANOT, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1670.



CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des isomères cis dans la série de l'acide cinnamique*. Note de MM. **PHILIPPE COMTE**, **GEORGES ZWINGELSTEIN**, **ALBERT VILLE** et **CHARLES MENTZER**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les acides cinnamiques de la série cis peuvent être obtenus aisément par irradiation ultraviolette des formes trans suivie d'une chromatographie sur poudre de bois (Solka Floc) du mélange de stéréoisomères. La technique décrite se prête tout particulièrement à la préparation de dérivés cis marqués au  $^{14}\text{C}$ , nécessaires à l'étude de la biogenèse des flavones chez les plantes.

La plupart des préparations chimiques de l'isomère cis de l'acide cinnamique utilisent la réduction catalytique de l'acide phénylpropionique <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>. La séparation des isomères cis et trans qui se forment au cours de la réaction est parfois délicate car elle est basée sur la différence de solubilité, relativement faible, des sels de métaux lourds ou des sels d'aniline des deux stéréoisomères. En outre, cette séparation s'avère impossible dans le cas des acides possédant des radicaux hydroxyle ou méthoxyle sur le groupement phényle. C'est pourquoi nous avons cherché un moyen simple et pratique de préparation des isomères cis dans la série de l'acide cinnamique.

Il est bien connu que les méthodes courantes de préparation de l'acide cinnamique, telles que les méthodes de Perkin, Réformatski, Knœvenagel ou Dœbner, ne conduisent qu'à l'isomère trans. Outre la réduction catalytique de l'acide phényl-propionique, la préparation de l'isomère cis par irradiation ultraviolette du composé trans et séparation chimique ultérieure avait déjà donné des résultats positifs <sup>(3)</sup>. En 1955, Williams a réussi à séparer par chromatographie sur papier les isomères cis et trans des acides férulique, cafféique et *p*-coumarique, extraits de plantes, en utilisant comme solvant l'acide acétique à 2 % <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>.

La méthode que nous avons développée consiste à soumettre l'acide cinnamique ordinaire, préparé selon Dœbner, à une irradiation ultraviolette pendant 12 h. Le mélange des deux isomères ainsi obtenu est séparé par chromatographie de partage sur poudre de bois (Solka Floc), en utilisant comme solvant l'acide acétique à 2 %. La capacité de la colonne est de l'ordre de 1 g de mélange pour 1000 g de poudre de bois. Les diverses fractions obtenues au cours de l'opération sont recueillies grâce à un collecteur automatique et analysées à la fois par chromatographie sur papier et par spectrophotométrie ultraviolette. La courbe d'élution présente deux pics bien distincts correspondants aux deux isomères. Les fractions ayant même  $R_f$  et même spectre sont rassemblées et évaporées à froid, sous vide ( $10^{-2}$  mm). Le résidu sec est redissous dans l'éther ordinaire, filtré en vue d'éliminer les particules de cellulose et, après évaporation du solvant, recristallisé dans l'éther de pétrole (É 35-45°). Nous avons

ainsi obtenu l'isomère *cis* de l'acide cinnamique. L'isomère *trans*, récupéré en partant de la fraction correspondante, peut être soumis à une nouvelle irradiation.

Outre l'acide *cis*-cinnamique ainsi obtenu, nous avons préparé l'acide *cis*-férulique, non encore décrit, qui se présente sous forme d'une huile jaune clair dont les propriétés biologiques sont à l'étude.

Les acides *cis*-cinnamique et *cis*-férulique préparés par cette méthode présentent les caractéristiques données dans le tableau suivant.

Composés.	F (° C).	Spectre ultraviolet dans l'alcool ( $\mu$ )		Valeurs du $R_f$ dans l'acide acétique à 2%.
		max.	min.	
Acide <i>cis</i> -cinnamique (*).....	58	258	230	0,76
» <i>trans</i> -cinnamique (*).....	133	273	233	0,50
» <i>cis</i> -férulique.....	Huile	316	262	0,53
» <i>trans</i> -férulique.....	170	{ 236 322	{ 226 262	{ 0,25

(\*) Les propriétés de ces deux acides correspondent à celles qui sont décrites dans la littérature <sup>(4)</sup>, <sup>(6)</sup>, <sup>(7)</sup>, <sup>(8)</sup>.

Le rendement en composé *cis* est de l'ordre de 50-55 % à partir des composés *trans* (sans tenir compte du produit récupéré non transformé).

La préparation des isomères *cis* d'autres acides cinnamiques substitués est actuellement en cours, ainsi que la préparation des acides *cis*-cinnamiques  $1-^{14}\text{C}$  et  $3-^{14}\text{C}$ .

<sup>(1)</sup> J. GUY, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 733-735.

<sup>(2)</sup> S. A. FASEEH, *J. Sc. Research*, 3, 1951, p. 63-67.

<sup>(3)</sup> STOERMER, *Ber.*, 42, 1909, p. 4869.

<sup>(4)</sup> WILLIAMS, *Chem. and Industry*, 1955, p. 120.

<sup>(5)</sup> E. A. H. ROBERTS, *Colloque*, Cambridge, 1956.

<sup>(6)</sup> GRAMMATICAKIS, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1232.

<sup>(7)</sup> BRADFIELD, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4740.

<sup>(8)</sup> DIPPY et LEWIS, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1010.

(Faculté des Sciences de Lyon, 93, rue Pasteur, Lyon.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de quelques dérivés de l'azobenzène*. Note de M. PANOS GRAMMATICAKIS, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude de l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des composés dérivant de l'azobenzène par substitution à ses hydrogènes des différents groupements ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOCH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CO.NH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.NH}$ ) montre que ces substitutions produisent, en général, des modifications spectrales faibles ou nulles, sans changement de la forme du système de bandes A et B, sauf dans quelques cas.

Poursuivant des recherches chimiques et spectrales sur les produits d'oxydation des diaryl-1.2 hydrazines (<sup>1</sup>), j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des dérivés de l'azobenzène avec différents substituants [alcoyle, aryle, halogène, nitro, nitroso; OH, SH, NH<sub>2</sub>, COOH, SO<sub>3</sub>H et les dérivés fonctionnels de ces groupements; COR (où R = H, alcoyle aryle et groupements spectralement apparentés)].

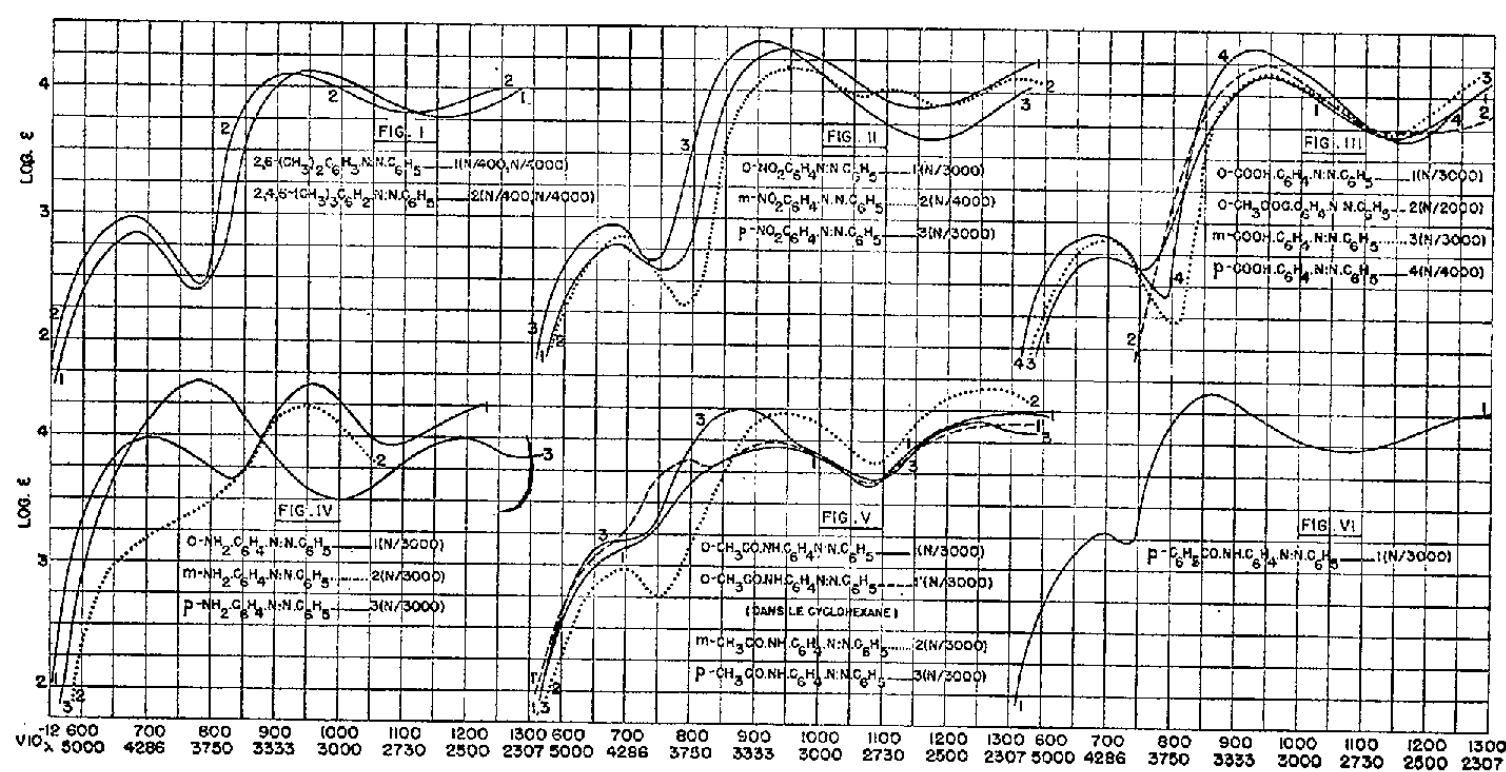
La présente Note contient quelques résultats concernant l'absorption des azobenzènes substitués suivants (<sup>2</sup>) : diméthyl-2.6 azobenzène [É<sub>10</sub> 175-176°; N % calculé (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>) 13,34; trouvé 13,40], triméthyl-2.4.6 azobenzène, nitroazobenzènes (*o*, *m*, *p*), carboxyazobenzènes (*o*, *m*, *p*), *o*-carbométhoxyazobenzène [F 34°; prismes jaunes; N % calculé (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) 11,66; trouvé 11,70], aminoazobenzènes (*o*, *m*, *p*), *o*-acétaminoazobenzène [F 126°; aiguilles jaunes d'or; N % calculé (C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>) 17,57; trouvé 17,58], *m*-acétaminoazobenzène [F 132°; aiguilles jaunes d'or; N % calculé (C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>) 17,57; trouvé 17,60], *p*-acétaminoazobenzène (F 151°) *p*-benzaminoazobenzène (F 213°; écailles jaune orangé).

Ces azobenzènes substitués, sauf les aminoazobenzènes (*o*, *m*, *p*) (<sup>3</sup>) ont été synthétisés, entre autres méthodes (<sup>4</sup>), par traitement, en milieu acétique, soit des anilines C-substituées avec le nitrosobenzène, soit de l'aniline avec des nitrosobenzènes substitués (<sup>5</sup>). Toutefois, le rendement de ces deux procédés est, souvent, très différent, surtout dans le cas de quelques anilines *orthosubstituées* où le rendement est, dans les conditions opératoires courantes, nul ou très faible (trichloro-2.4.6-, tribromo-2.4.6-, trinitro-2.4.6-aniline; chloro-2-, bromo-2-, nitro-2-, carboxy-2-aniline, etc.).

L'étude des modifications spectrales de l'azobenzène produites par substitution à ses hydrogènes des différents groupements montre que les principales relations qualitatives entre ces modifications sont, dans une certaine mesure, analogues à celles constatées entre les modifications produites par les mêmes substitutions effectuées sur les composés de forme générale C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.Y<sub>1</sub>.Y<sub>2</sub> [où Y<sub>1</sub> = CH:CH, CO, C:N, S:S, etc.; Y<sub>2</sub> = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> et groupements spectralement apparentés (recherches inédites)].

Ainsi, le remplacement d'un H en diverses positions de l'azobenzène par les groupements COOH, COOCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>.CO.NH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.NH et le remplacement de 2 ou 3H en positions respectivement 2.6 et 2.4.6 par des méthyles produisent, en général, un effet batho-et, souvent, hyper-chrome faible dont l'importance augmente avec la position (*o*, *m*, *p*) du substituant suivant l'ordre :  $m < o < p$  (fig. I, II, III, IV, V et VI). En général, l'effet spectral des *m*-substituants est très faible ou nul et l'écart entre les effets d'un substituant en méta et para est plus grand que celui entre les effets du même substituant en méta et ortho. Notons qu'il est impossible d'établir, sans introduction des notions compliquées, un ordre linéaire entre les importances des effets spectraux des groupements étudiés valable pour toutes les posi-

tions (*o*, *m*, *p*), toutes les conditions expérimentales (température, solvant) et pour tous les modes de caractérisation de l'effet spectral. Toutefois, on peut, *grosso modo*, admettre que l'introduction en diverses positions de l'azobenzène des groupements auxochromes ( $\text{OH} < \text{NH}_2$ , etc.), produit une augmentation dans l'intensité de la bande A<sup>(4)</sup> et un changement dans la forme de la courbe plus important que l'introduction des groupements non auxochromes ( $\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_2$ , etc.), ceux-ci laissant invariante la forme de la courbe ou, au moins, la forme du système de bandes A et B<sup>(4)</sup>.



En particulier, il est à noter que :

1° La 2,6-diméthylation, la 2,4,6-triméthylation, l'*o*-carboxylation et l'*o*-nitration de l'azobenzène produisent des déplacements des bandes A et B vers le visible (absence de l'effet spectral ortho anormal).

2° Tandis que la *m*- et *p*-carbométhoxylation de l'azobenzène se traduisent par un effet spectral sensiblement voisin respectivement de la *m*- et *p*-carboxylation, l'*o*-carbométhoxylation provoque, contrairement à ce qu'on constate pour l'*o*-carboxylation, une diminution très forte de l'intensité de la bande A (disparition dans les conditions expérimentales utilisées) et un déplacement vers le visible de la bande B (effet spectral ortho anormal pour la bande A et normal pour la bande B).

3° L'*o*- et *m*-amination de l'azobenzène produisent surtout une augmentation importante de l'intensité de la bande A (plus importante pour l'ortho- que pour la méta-amination); la *p*-amination se traduit par une augmentation très importante dans l'intensité des bandes A et B et par un déplacement de celles-ci vers le visible, plus fort pour la bande B que pour la bande A; celle-ci est presque complètement masquée par celle-là.

4° La N-acétylation des aminoazobenzènes (*o*, *m*, *p*) produit, dans le cas de l'isomère ortho une forte diminution de l'intensité des bandes A et B (dédoublée

en solution cyclohexanique) avec déplacement du maximum B vers le visible (<sup>6</sup>), dans le cas de l'isomère méta surtout une diminution de l'intensité de la bande A (les maxima A et B du *m*-acétamino-azobenzène coïncidant sensiblement avec ceux de l'azobenzène) et, enfin, dans le cas de l'isomère para un fort effet hypso- et hypo-chrome avec séparation des bandes A et B.

5° La N-benzoylation du *p*-amino-azobenzène est accompagnée d'un effet hypso- et hypo-chrome avec séparation des bandes A et B. Le remplacement dans le *p*-acétamino-azobenzène du CH<sub>3</sub> par le C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> produit, comme l'on devait s'y attendre, un effet batho- et hyper-chrome.

Bref, les substitutions de l'azobenzène étudiées, sauf l'*o*-carbométhoxylation, l'*o*-acétamination (dans certaines conditions) et la *p*-amination, produisent des modifications généralement faibles des bandes A et B sans changement de la forme du système de bandes A et B (<sup>7</sup>).

(<sup>1</sup>) *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. 951.

(<sup>2</sup>) Les mesures spectrales de ces substances ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et dans le cyclohexane. L'absorption dans ces deux solvants n'étant pas, en général, différente, je ne donne que l'absorption en solution alcoolique, sauf mention explicite du contraire.

(<sup>3</sup>) Préparées par désacétylation des acétamino-azobenzènes correspondants.

(<sup>4</sup>) L'étude complète des différentes méthodes utilisées au cours de ces recherches sera exposée ultérieurement.

(<sup>5</sup>) Les carboxy-azobenzènes (*o*, *m*, *p*) ont été, également, préparés par saponification des carbométhoxy-azobenzènes correspondants.

(<sup>6</sup>) Cet effet bathochrome est analogue à celui qu'on observe pour la N-acétylation de quelques oximes et hydrazones et différent de l'effet spectral de la N-acétylation des arylamines.

(<sup>7</sup>) L'interprétation théorique des spectres des composés étudiés sera exposée dans un Mémoire ultérieur.

MINÉRALOGIE. — *Sur la présence dans des vases organiques de la mer Baltique du sulfure manganéux  $\beta$  hexagonal*. Note de MM. **GUY BARON** et **JACQUES DEBYSER**, présentée par M. Charles Mauguin.

A l'occasion d'une étude sédimentologique des vases organiques de la mer Baltique, il a été repéré dans deux carottes du Landsortsdjupet (L, 58°36'50"; l, 18°14'50"; profondeur, 420 m et L, 58°37'45"; l, 18°15'10"; profondeur, 455 m) des lits roses de couleurs 5 Y R 6-1 (<sup>1</sup>).

Ces lits sont répartis pour les carottes 21 et 22 respectivement entre 2,50-3,70 m et 2,15-4,45 m en dessous de l'interface eau-sédiment. Leur épaisseur varie de 0,5 à 2 mm et ils sont distribués d'une manière apériodique dans un sédiment organique très finement lité. Leur fréquence est variable; dans la carotte 21 on compte six lits roses entre 3,10 et 3,30 m.

Le sédiment extrêmement fin contient moins de 1 % de sable (fraction  $> 45 \mu$ ). La teneur en carbone organique dans la section correspondante de la carotte 21 varie entre 2,35 et 3,40 %. Au moment du prélèvement, le pH mesuré à bord du bateau variait de 7,05 à 7,20 pour la section considérée de la carotte 21, tandis que les valeurs du Eh oscillaient entre — 80 et — 180 mv.

Minéralogiquement, l'examen aux rayons X montre que le sédiment est essentiellement constitué de quartz, feldspaths alcalins et plagioclases, illite, kaolinite.

Au microscope, ces lits roses se révèlent être constitués de prismes bipyramidés d'indice très élevé (*fig. 1*).



Fig. 1. — Carotte 21.  
Frottis dans un lit à  $\text{SMn}\beta$  ( $G \times 200$ .)

La recherche des éléments métalliques par spectrométrie d'émission sur des cristaux noyés dans la matière argileuse indique qualitativement une très forte concentration en Mn, à côté de Si et Al en quantités moindres. A noter l'absence de fer.

Un microdosage (prise d'essai 2,9 mg) du soufre par la méthode de Zimmermann a donné sur un échantillon très souillé de vase  $27,3 \% \pm 0,3$  de soufre.

Plusieurs spectres X Debye-Scherrer effectués avec anticathode de fer montrent que ce minéral est le sulfure manganeux, variété  $\beta$ , hexagonale, type ZnO, dont la structure a été publiée par H. Schnaase en 1933 <sup>(2)</sup>.

Actuellement trois sulfures manganeux sont connus <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup> :

$\alpha$ -MnS vert, type NaCl,  $a_0 = 5,22$ ;

$\beta$ -MnS rouge, type ZnS (cfc),  $a_0 = 5,60$ ;

$\beta$ -MnS rose, type ZnO (hexag.),  $a_0 = 3,976$ ,  $c_0 = 6,432$ .

De ces trois variétés, jusqu'à ce jour, seule l'alabandine  $\alpha$ -MnS était connue à l'état naturel dans les gîtes filoniens (DANA).

Les variétés  $\beta$  signalées par Schnaase avaient toujours été obtenues conjointement en proportions variables, par divers procédés chimiques.

Le spectre X Debye-Scherrer donne les équidistances suivantes :

			(Fe K $\alpha$ ).		
$\beta$ -Mn S			$\beta$ -Mn S		
<i>hkl</i> .	(naturel) (présent travail)	(chimique) (Schnaase).	<i>hkl</i> .	(naturel) (présent travail).	(chimique) (Schnaase).
100.....	3,43	3,45	202.....	1,52	1,52
002.....	3,21	3,24	104.....	1,45	Non observée
101.....	3,03	3,06	203.....	1,344	1,35
102.....	2,352	2,36	210.....	Non observée	1,30
110.....	1,992	1,99	211.....	Non observée	1,28
103.....	1,82	1,83	212-103..	1,204	1,21
200.....	1,725	1,73	300.....	1,149	1,15
112.....	1,693	1,69	213.....	1,113	1,12
201.....	1,666	1,67			

Du point de vue géochimique, la présence de sulfure de manganèse avait déjà été signalée dans les vases organiques dans la mer Noire (Schabarova, 1955)<sup>(6)</sup>. D'autre part des concentrations de manganèse ont fait l'objet de travaux de Aschan (1932)<sup>(7)</sup> sur le fond des lacs finlandais.

En ce qui concerne les sédiments du Landsortsdjupet, nous pensons que le sulfure de manganèse est authigène pour les trois raisons suivantes :

1° les cristaux ne présentent aucune trace d'usure évoquant un transport ;

2° il est peu vraisemblable que cette variété, connue pour être instable — elle se transforme avec « une remarquable rapidité vers 200°C en la forme  $\alpha$  » d'après Mehmed et Haraldsen <sup>(4)</sup> — ait subi un quelconque transport qui l'aurait placée dans des conditions oxydantes et par conséquent défavorables à sa conservation ;

3° les bactéries réductrices de sulfates (productrices de H<sub>2</sub>S) provenant des niveaux riches en MnS, sont capables de provoquer, dans des milieux de culture synthétiques à base de SO<sub>4</sub>Mn, la formation de cette variété de sulfure de manganèse  $\beta$ -hexagonal.

Une série d'essais est en cours pour confirmer le caractère de généralité de cette dernière observation.

(1) Échelle de couleurs publiée par le Rock Color chart Committee.

(2) H. SCHNAASE, *Z. physik. Chem.*, B. 20, 1933, p. 89-117.

(3) R. WYCKOFF, *Crystal structures*, vol. 1, Interscience Publisher Inc., New-York.

(4) F. MEHMED et H. HARALDSEN, *Z. anorg. Chem.*, 235, 1937, p. 196.

(5) F. A. KROGER, *Z. Krist.*, A 102, 1940, p. 132 et A 100, 1939, p. 543-545.

(6) N. T. SCHABAROVA, *Biokhimiya*, 20, n° 2, 1955, p. 146-151, Traduction A. T. S., n° RJ, 366.

(7) O. ASCHAN, *Nachr. geo. Wiss. Göttingen, Math. Physik Klasse*, 4, n. 29, p. 505.



RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude d'une série de phosphosulfates isomorphes de l'eulytine*. Note de M. **ANDRÉ DURIF**, présentée par M. Charles Mauguin.

La structure du type eulytine présentée par certains phosphosulfates de plomb se conserve lorsqu'il y a substitution d'un atome de plomb par un atome quelconque de métal bivalent. On décrit neuf composés de formule  $(\text{PO}_4)_2 \text{Pb}_3, \text{SO}_4 \text{M}$ , (M, métal bivalent), tous isomorphes de l'eulytine.

Les substitutions des groupements  $(\text{AsO}_4)$ ,  $(\text{VO}_4)$ ,  $(\text{PO}_4)$ ,  $(\text{CrO}_4)$ ,  $(\text{SO}_4)$  et  $(\text{GeO}_4)$  aux groupements  $(\text{SiO}_4)$  de l'eulytine  $\text{Si}_3 \text{Bi}_4 \text{O}_{12}$  nous ont conduit dans un travail antérieur <sup>(1)</sup> à l'identification d'un certain nombre de composés nouveaux (phosphosulfates, phosphochromates, vanadates, ... de plomb-bismuth) isomorphes de l'eulytine.

Dans tous ces composés, l'équilibre électrostatique était rétabli par une substitution totale ou partielle des ions  $\text{Bi}^{+++}$  par des ions  $\text{Pb}^{++}$ . Ce choix de l'ion  $\text{Pb}^{++}$  était dicté par le fait que son rayon ionique est très voisin de celui du bismuth. Il était intéressant de savoir si cette dernière condition était une condition nécessaire de stabilité pour ces structures. Pour cela nous avons préparé une série de phosphosulfates dérivés du phosphosulfate de plomb  $(\text{PO}_4)_2 \text{Pb}_3, \text{SO}_4 \text{Pb}$  déjà décrit ( $a_0 = 10,443 \text{ \AA}$ ) <sup>(1)</sup> en substituant à  $\text{SO}_4 \text{Pb}$  d'autres sulfates de métaux bivalents : Sr, Ca, Cd, Mg, Cu, Mn, Zn, Ni et Co dont les rayons ioniques varient de 0,78 Å pour le magnésium à 1,28 Å pour le strontium.

Par calcination des mélanges  $(\text{PO}_4)_2 \text{Pb}_3 + \text{SO}_4 \text{M}$  dans les conditions indiquées dans la troisième colonne du tableau I, nous avons obtenu toute la série de composés  $(\text{PO}_4)_2 (\text{SO}_4) \text{Pb}_3 \text{M}$ . Leurs mailles sont réunies dans ce même tableau.

*Composés du type  $(\text{PO}_4)_2 \text{Pb}_3, \text{SO}_4 \text{M}$ .*

M.	Rayon ionique de M (Å).	Traitements thermiques.	Mailles (Å).
Sr.....	1,28	24 h à 850°	10,369
Ca.....	1,06	»	10,296
Cd.....	1,03	»	10,315
Mg.....	0,78	»	10,299
Cu.....	—	24 h à 650°	10,422
Mn.....	0,91	»	10,258
Zn.....	0,83	»	10,449
Ni.....	0,78	»	10,434
Co.....	0,82	»	10,356

Les diagrammes Debye-Scherrer montrent que tous ces composés cristallisent dans une maille cubique du type eulytine :



groupe d'espace  $T_d^6 - 143d$ ;  $Z = 4$

avec 0, 0, 0;  $1/2, 1/2, 1/2 +$

8 P + 4 S en 12 (a)	$3/8, 0, 1/4; 1/8, 0, 3/4;$
12 Pb + 4 M en 16 (c)	$x, x, x; 1/2 + x, 1/2 - x, \bar{x};$ $1/4 + x, 1/4 + x, 1/4 + x; 3/4 + x, 1/4 - x, 3/4 - x;$
48 O en 48 (e)	$x, y, z; 1/2 + x, 1/2 - y, \bar{z}; \bar{x}, 1/2 + y, 1/2 - z;$ $1/2 - x, y, 1/2 + z;$ $1/4 + y, 1/4 + x, 1/4 + z; 3/4 + y, 1/4 - x, 3/4 - z;$ $3/4 - y, 3/4 + x, 1/4 - z; 1/4 - y, 3/4 - x, 3/4 + z.$

Un ion métallique bivalent de taille quelconque peut donc se substituer à un ion Pb ou Bi dans une structure du type eulytine sans amener de déformation détectable. On remarquera que les dimensions des mailles des composés ainsi obtenues ne varient pas régulièrement en fonction de la taille de l'ion M substitué.

En raison du pouvoir de diffusion élevé des ions Pb une détermination des paramètres de position d'oxygène n'a pas été tentée.

(<sup>1</sup>) A. DURIF, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2815.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,  
Institut Fourier, Grenoble.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Recherches expérimentales sur le façonnement des grains de sable quartzeux*. Note MM. LÉOPOLD BERTHOIS et JEAN PORTIER, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les expériences sur le façonnement des grains de sable quartzeux (2, 18-1,48 mm) montrent l'extrême lenteur de l'usure des grains transportés dans l'eau.

Nous avons utilisé le cylindre à revêtement intérieur en béton précédemment décrit (<sup>1</sup>). Dans ce cylindre, nous avons introduit : 200 g de quartz en grains concassés provenant tous du même bloc et calibrés par tamisage à 2, 18-1,48 mm soit 20 300 grains et 1 000 ml d'eau distillée.

Tous les essais successifs n'ont porté que sur la gamme dimensionnelle initiale. Les grains recueillis après chaque essai sur les cribles de diamètres inférieurs ont été exclus et l'eau renouvelée. Nous avons ainsi obtenu un maximum de rapidité d'usure [voir 3°, *loc. cit.* (<sup>1</sup>)] et la possibilité de comparaison avec les essais faits sur des graviers de quartz de 8-6 mm (<sup>2</sup>).

Les résultats suivants ont été obtenus :

1° La perte kilométrique est un peu moins élevée pour le sable que pour le gravier :

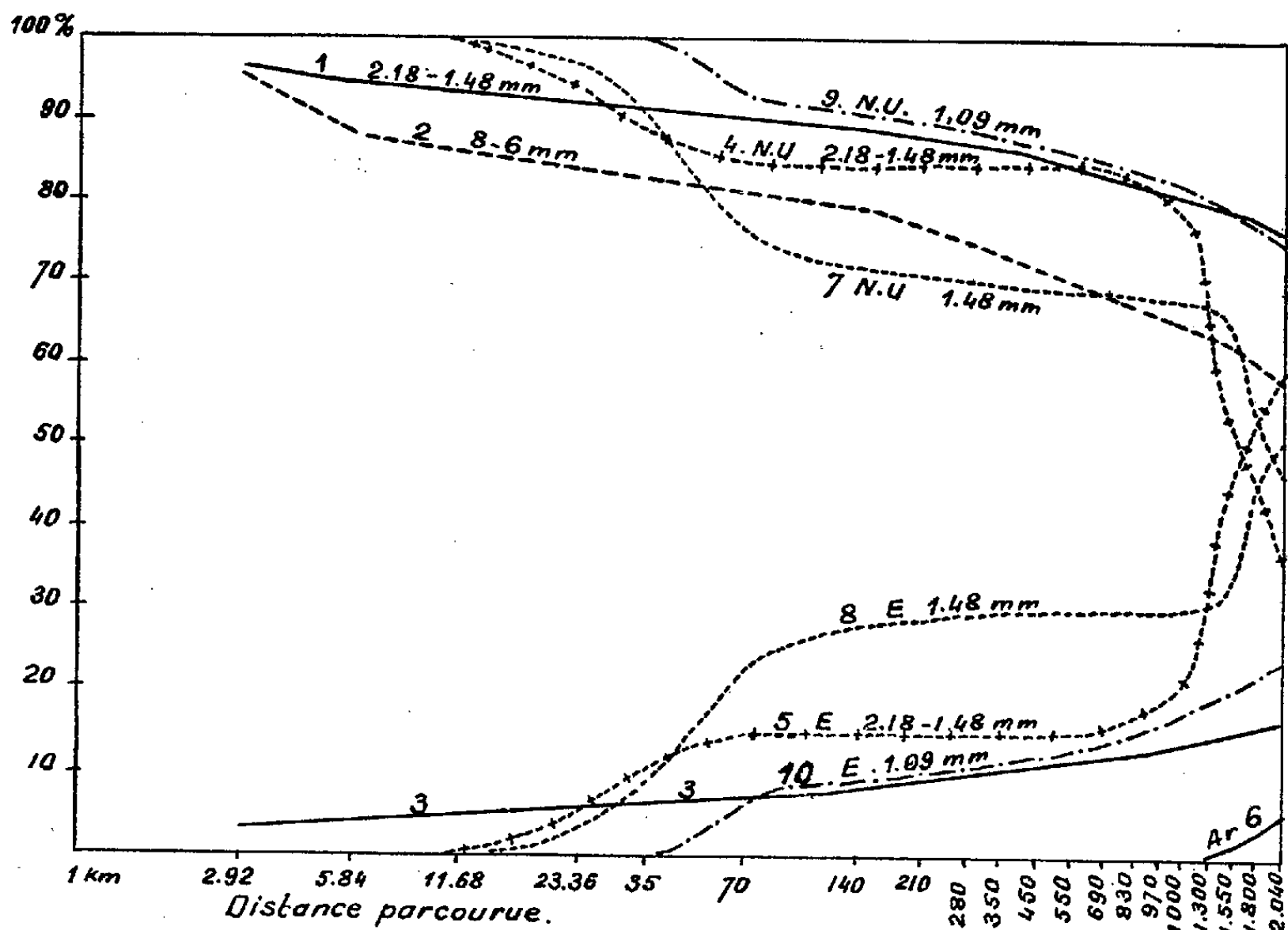
Parcours (km).....	2,92	5,84	11,68	35,0	45,0	2,040
Perte % au km (grains de 2,18-1,48 mm).....	1,05	0,360	0,130	0,029	0,008	0,003
Perte % au km (grains de 8-6 mm)....	0,770	0,458	0,051	0,026	0,011	0,005

Ainsi, lorsque le diamètre des grains utilisés pour les expériences est de 2,18-1,48 mm au lieu de 8-6 mm, le pourcentage des matériaux fins élaborés au kilomètre de distance parcourue, ne subit qu'une réduction assez faible.

2° La courbe de pourcentage de perte kilométrique du sable a pour équation :

$$y = \frac{10}{4} \sqrt[4]{x} \quad (x, \text{distance en km}).$$

3° La comparaison des courbes 1 et 2 du graphique montre que l'usure des grains de quartz de 2,18-1,48 mm est beaucoup moins rapide que celle des graviers de 8-6 mm.



1. Pourcentage en poids des grains de 2,18-1,48 mm ayant conservé le diamètre initial après chaque expérience.
2. Même pourcentage pour les grains de 8-6 mm. N. U., non usé ; Em, émoussé ; Ar, arrondi.
3. Pourcentage des pertes cumulées.
4. 5. Pourcentages en nombre : grains 2,18-1,48 mm.
7. 8. » » » 1,48-1,09 mm.
9. 10. » » » 1,09-0,75 mm.

Ces courbes peuvent être divisées en tronçons dont les équations ont été calculées. Les équations des tronçons des parcours supérieurs à 125 km sont :

	125 à 625 km.	625 à 3 125 km.
Grains de 8-6 mm . . . . .	$y = -0,024x + 82,16$	$y = -0,0083x + 73,53$
Grains de 2,18-1,48 mm . . . . .	$y = -0,0098x + 90,4$	$y = -0,0042x + 85,3$

4° Le calcul montre, en outre, qu'après un parcours de 8 400 km, le poids des grains du résidu sur le tamis de 1,48 mm sera égal au poids des grains franchissant ce crible. Or, pour les graviers de 6 mm, le même résultat est obtenu après un parcours de 2 683 km seulement [2°, *loc. cit.* (2)].

5° Les résultats morphoscopiques seront interprétés avec les mêmes restrictions que précédemment [*loc. cit.* (2)].

Grains de 2,18-1,48 mm : Les courbes 4 et 5 montrent qu'aucun grain n'est usé par un transport de 11,68 km.

Après 1 125 km et 2 040 km de parcours, il subsiste respectivement 78 et 36 % de grains non usés qui sont restés dans la dimension initiale.

Les grains arrondis n'apparaissent qu'après 1 615 km de parcours et après 2 040 km, leur fréquence est seulement de 5 %.

Grains < 1,48 mm : Ces grains étaient exclus après chaque essai. Par conséquent, lorsqu'ils atteignent cette dimension sans trace d'usure, il faut admettre :

- a. qu'ils appartenait aux « grains limite » dont les diamètres sont compris dans le quart inférieur de l'intervalle dimensionnel de deux tamis consécutifs;
- b. que de petites brisures superficielles peuvent se produire sans paraître émousser le grain.

*Conclusion.* — Dans les conditions expérimentales réalisées, un transport de plusieurs milliers de kilomètres est nécessaire pour réaliser le façonnement des grains de quartz.

(1) L. BERTHOIS et J. PORTIER, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1778.

(2) L. BERTHOIS et J. PORTIER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 362.

PÉDOLOGIE. — *Sur le rôle de la matière organique dans les phénomènes de lessivage et de podzolisation.* Note de M. **PHILIPPE DUCHAUFOUR**, présentée par M. Philibert Guinier.

Le lessivage, entraînement modéré de bases et Fe, est lié à un humus acide riche en N, à minéralisation rapide; il est provoqué par des composés solubles, fermentescibles, de durée éphémère. La podzolisation, entraînement massif de Fe et Al (non de bases stockées en A<sub>0</sub>), est liée à un Mor pauvre en N, à minéralisation lente; des composés solubles, durables, constituent l'agent actif (complexes polyphénolsprotéines).

Depuis quelques années, on oppose deux processus pédogénétiques auparavant confondus : le lessivage et la podzolisation; l'un et l'autre

désignent des phénomènes d'entraînement d'éléments solubles ou colloïdaux, le premier intervenant en présence d'une matière organique à minéralisation rapide (Mull ou Moder incorporé au sol minéral), le deuxième se produisant sous l'influence d'une matière organique à décomposition lente (Mor à horizon organique, superposé au sol minéral).

Plusieurs auteurs ont essayé de reproduire expérimentalement ces processus, par percolation de colonnes de terre, à l'aide d'extraits aqueux stériles de litières forestières (Bloomfield 1955, Lossaint 1956). Ils ont constaté que ces extraits entraînaient du fer; mais les extraits de feuillus se montrent plus actifs que les extraits de résineux, ce qui semble en contradiction avec l'observation des sols naturels : l'humus de résineux se montrant plus « podzolisant » que l'humus de feuillu. Plus récemment, Lossaint, ayant soumis ces extraits de feuilles à une décomposition microbienne, a constaté que leur pouvoir d'entraînement du fer diminuait plus vite pour les feuillus que pour les résineux.

Il semble qu'il soit nécessaire d'interpréter ces expériences à la lumière des résultats obtenus par diverses techniques, appliquées aux sols eux-mêmes, notamment : 1° l'étude analytique complète des sols; 2° l'extraction et le fractionnement des composés organiques existant dans les litières et dans les différents horizons des sols (méthode Tiurin), et l'étude de leurs propriétés; 3° l'étude expérimentale de l'évolution biochimique de divers types d'humus, à l'étuve.

1. *Données analytiques concernant la biochimie des sols.* - - Le tableau suivant donne les résultats d'analyses de sols bruns lessivés (1 à 7) et de podzols (8 à 12).

N° du sol...	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
S (*) A <sub>1</sub> (A <sub>0</sub> )...	9,3	10,3	4,2	2,7	1,8	0,7	0,4	2,9	6,9	3,0	2,3	3,1
» A <sub>2</sub> .....	4,7	1,6	0,3	0,15	0,55	0,3	0,4	0,6	0,9	0,21	0,45	0,34
» B.....	10,5	7,0	1,5	0,21	0,65	1,0	1,3	0,3	1,2	0,22	0,37	0,27
S. B/S. A <sub>2</sub> ...	2,2	4,4	5,0	1,4	1,2	3,2	3,4	0,5	1,3	1,0	0,7	0,8
Mat. organ.												
B (%)....	0,4	0,7	0,4	0,6	0,5	0,5	0,3	3,4	8,2	4,1	4,1	6,6
C/N A <sub>1</sub> (A <sub>0</sub> )..	12,1	17,9	14,4	13,6	15,3	18,2	19,5	24	42	23	39	44
» B.....	4,5	8,6	6	12,3	6,4	6	4,2	20,1	34,7	25,2	26,3	23
Fer B/Fer A <sub>2</sub> .	1,8	2	3,5	2	1,5	3,2	2,4	2,4	14	6,2	14	5

(\*) S, Somme bases éch. m. val./100 g. Les rapports S. B/S. A<sub>2</sub>, fer B/fer A<sub>2</sub> expriment l'intensité du lessivage.

On constate que les humus riches en azote, à minéralisation rapide (Mull ou Moder, C/N < 20), n'empêchent pas un certain lessivage du fer et de bases, même si dans les meilleurs cas (Mull peu acide à humidification assez bonne, nos 1 à 3) ils retiennent en A<sub>1</sub> une certaine réserve de bases échangeables; cette réserve diminue nettement en milieu plus acide, lorsque l'humification biologique décroît (Moder 6 et 7).

Au contraire, dans les podzols, la litière pauvre en azote ( $C/N > 20$ ) se minéralise lentement; le lessivage de bases diminue, celles-ci étant stockées dans l'horizon organique  $A_0$  superficiel; mais le lessivage du fer, faible dans les sols lessivés, augmente fortement.

On note également que la teneur en matière organique et la valeur de  $C/N$  des horizons B sont beaucoup plus faibles pour les sols lessivés que pour les podzols.

2. *Fractionnement et propriétés des composés organiques, intervenant dans le lessivage et la podzolisation.* — Rappelons que les acides humiques, surtout les plus polymérisés et les plus intimement liés aux argiles, constituent le ciment des agrégats du sol, retiennent donc les bases et le fer, et s'opposent ainsi à leur entraînement, par opposition aux composés organiques solubles qui peuvent prendre naissance au cours de la décomposition des litières.

Or nos recherches ont montré les faits suivants :

— La matière organique contenue dans les extraits aqueux de feuilles diffère de celles des horizons B des sols, tant lessivés que podzoliques : le  $C/N$  des extraits de feuilles est beaucoup plus élevé (de l'ordre de 75 pour les résineux). Dans les sols lessivés, la matière organique de B, peu abondante, est pauvre en composés solubles et surtout formée d'acides humiques insolubles liés aux argiles et au fer.

— La matière organique des extraits de feuilles diffère de celle des extraits d'humus bruts : son  $C/N$  est beaucoup plus élevé (75 contre 20 en moyenne). D'autre part, elle est plus fermentescible; mélangée à la gélose, elle constitue un milieu de culture actif pour les microorganismes du sol, à l'inverse des extraits d'humus bruts.

— Au contraire, les extraits solubles d'humus bruts rappellent, par leurs propriétés, les « acides fulviques libres », abondants dans l'horizon B des podzols (Tiurin); les rapports  $C/N$  sont du même ordre de grandeur : il s'agirait de polyphénols ayant fixé des protéines et très résistants à la décomposition bactérienne (Handley, 1954).

Il semble donc que les extraits solubles de feuilles, rapidement décomposés par voie microbienne, ne peuvent migrer de façon massive dans les sols; en B ils sont transformés en composés humiques insolubles (sols lessivés). Au contraire, les extraits d'humus bruts sont *durables*, ils peuvent migrer en dégradant les argiles et en entraînant le fer, et s'accumuler en B (podzols).

3. *Étude expérimentale de l'évolution des humus à l'étuve.* — Elle montre les faits suivants : la biosynthèse d'acides humiques n'est importante qu'en milieu riche en bases (Mull saturé); en milieu acide (Mull acide, Moder), cette formation baisse en proportion de l'acidité; cependant la minéralisation de la litière libérant les bases qu'elle contient reste active, tant

que C/N est inférieur à 20; dans ces conditions, les bases et le fer paraissent devoir être mal retenus par le complexe absorbant (lessivage).

En milieu très pauvre en azote, la minéralisation de la litière ralentit à son tour; un humus brut se forme : il engendre les composés résiduels solubles définis précédemment (podzolisation).

CONCLUSIONS GÉNÉRALES. — On pourrait alors distinguer les trois cas fondamentaux suivants :

1° *En milieu riche en bases et en azote* (Mull saturé), l'humification est bonne; les acides humiques, abondants et bien incorporés au sol, retiennent les bases et le fer, et s'opposent à leur entraînement. Le lessivage augmente quand le milieu devient un peu plus acide (Mull forestier).

2° *En milieu pauvre en bases, mais encore riche en azote* (Mull acide ou Moder à rapport C/N encore inférieur à 20), la minéralisation de la litière est *encore rapide*, en raison de sa richesse en N, ce qui libère des bases; l'humification devient trop lente pour les retenir toutes, ainsi que le fer des horizons supérieurs; le lessivage s'accroît : les « composés organiques transitoires », mis en évidence par Lossaint et Bloomfield, paraissent jouer un rôle dans ce processus du lessivage qui reste limité, par suite de leur transformation microbienne rapide.

3° *En milieu pauvre en bases (ou précédemment appauvri par le processus précédent) et pauvre en azote* (humus brut, C/N de  $A_0 > 20$ ), l'humification est faible; cependant les composés intermédiaires non solubles, provenant de la décomposition incomplète des résidus végétaux (lignine partiellement oxydée), peuvent retenir une réserve de bases échangeables parfois importante dans l'horizon  $A_0$ , mais non le fer libre des horizons sous-jacents, par suite du défaut d'incorporation de ces produits au sol minéral. Des composés solubles, résistant à la décomposition microbienne, prennent naissance (polyphénols-protéines); ils migrent en entraînant la presque totalité du fer et une partie de l'alumine des horizons minéraux sous-jacents : c'est la podzolisation.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le métabolisme azoté des Gymnospermes. Présence de l'arginase dans les graines.* Note de M. YVES GUITTON, présentée par M. Raoul Combes.

Alors que la plupart des Abiétacées étudiées présentent une activité arginasique notable, les Céphalotaxacées, les Taxodiacées et les Taxacées ne semblent pas renfermer l'enzyme. L'activité du catalyseur croît au cours de l'imbibition des graines. L'enzyme, chez *Abies pectinata*, est localisé principalement dans l'endosperme.

Au cours d'une étude sur le métabolisme azoté des Gymnospermes, j'ai été amené à envisager la répartition des enzymes responsables de la dégradation

des substances azotées de réserve. La haute teneur des graines en arginine, déjà signalée par Schulze en 1896 <sup>(1)</sup> et confirmée par G. Klein et K. Täubock en 1932 <sup>(2)</sup>, m'a conduit tout d'abord à rechercher l'arginase.

J'ai adopté, pour la mise en évidence de l'enzyme, les conditions précisées par D. D. Van Slyke et R. M. Archibald <sup>(3)</sup> pour l'arginase d'origine animale (concentration en arginine 0,285 M, pH 9,5). Les divergences constatées dans la température optimale d'action, 25° pour les auteurs précités, 37° pour S. Eldbacher et H. Röthler <sup>(4)</sup>, m'ont conduit à reprendre sa détermination en utilisant comme source d'enzyme, à raison de 1 %, les graines broyées de *Pinus pinea*, préalablement délipidées à l'éther et réduites en poudre. La mesure de l'activité repose sur le dosage de l'urée engendrée par hydrolyse, suivant la méthode de Fosse. Les résultats, exprimés en milligrammes d'arginine transformée par 50 mg de matériel sec, sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Températures (°C).	Arginine transformée (mg).	Températures (°C).	Arginine transformée (mg).
25	9,6	41	15,3
30	11,3	43	15,6
35	13,6	45	15,4
38	14,5	50	13,3
40	15,1	—	—

Ces résultats montrent que l'optimum de température se situe vers 43° et que l'activité à 50° est encore très notable.

Dans le but de comparer les espèces entre elles, j'ai été amené à définir une unité d'activité et une valeur arginasiques.

Une unité arginasique correspond à l'hydrolyse en 2 h à 43° et à pH 9,5 de 17,4 mg d'arginine (0,1 mM), la concentration en substrat étant de 0,285 M. La valeur arginasique est dans ces conditions le nombre d'unités contenues dans 1 g de matériel sec.

Au cours des mêmes essais, j'ai recherché l'uréase ; il était en effet intéressant d'étudier parallèlement deux enzymes qui, par leur action successive, permettent la dégradation du reste guanidyle de l'arginine jusqu'aux termes ultimes CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>. Pour cela, j'ai défini une unité et une valeur uréasiques.

L'unité d'activité uréasique correspond à l'hydrolyse en 1 h, à 38°, à pH 7,0 de 6 mg d'urée (0,1 mM), la concentration en substrat étant de 0,25 M. La valeur uréasique est le nombre d'unités contenues dans 1 g de matériel sec.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-après.

La valeur arginasique varie suivant les espèces, nulle pour *Taxus baccata* et *Cephalotaxus fortunei*, elle atteint sa valeur la plus élevée chez *Abies pectinata*. La valeur uréasique indique une répartition plus générale de l'uréase ; celle-ci, absente chez *Taxus baccata* et *Cephalotaxus fortunei*, présente une activité

particulièrement élevée chez *Taxodium distichum* et *Pseudotsuga Douglasii*. Par ailleurs, nos résultats montrent encore qu'il n'y a aucun parallélisme entre les activités des deux enzymes.

Espèces	Année de récolte.	Valeur arginasique.	Valeur uréasique.
<i>Pinus cembra</i> .....	1954	0	9
<i>Pinus laricio</i> Poir., var. <i>austriaca</i> Endl.....	1956	traces	1
<i>Pinus sylvestris</i> L.....	1955	2,8	2,2
<i>Pinus pinaster</i> Sol. ....	1955	20,4	0,7
<i>Pinus pinaster</i> Sol. ....	1956	2,2	0,5
<i>Pinus pinea</i> L. ....	1955	17,9	8,4
<i>Abies pectinata</i> Lamk. D. C.....	1956	32,7	2,3
<i>Cedrus atlantica</i> Endl. Manetti .....	1956	15,9	0,8
<i>Picea excelsa</i> Lamk. Link.....	1956	traces	1,1
<i>Pseudotsuga Douglasii</i> Carr .....	1956	traces	14,7
<i>Taxodium distichum</i> Rich. ....	1956	0	29,5
<i>Cephalotaxus fortunei</i> Hook. ....	1956	0	0
<i>Taxus baccata</i> L. ....	1956	0	0

A l'intérieur même d'une espèce, on note des différences importantes de la valeur arginasique suivant l'origine des graines.

Espèces.	Année de récolte.	Origine.	Valeur arginasique.
<i>Pinus pinaster</i> .....	1956	Prov. Dugué Gautriaud (Landes)	4,2
<i>Pinus pinaster</i> .....	1956	Prov. Vilmorin Andrieux (Espagne Portugal)	2,2
<i>Abies pectinata</i> .....	1956	Forêt de Rialsesse (Aude)	15,4
<i>Abies pectinata</i> .....	1956	Prov. Vilmorin Andrieux (Massif Central)	32,7

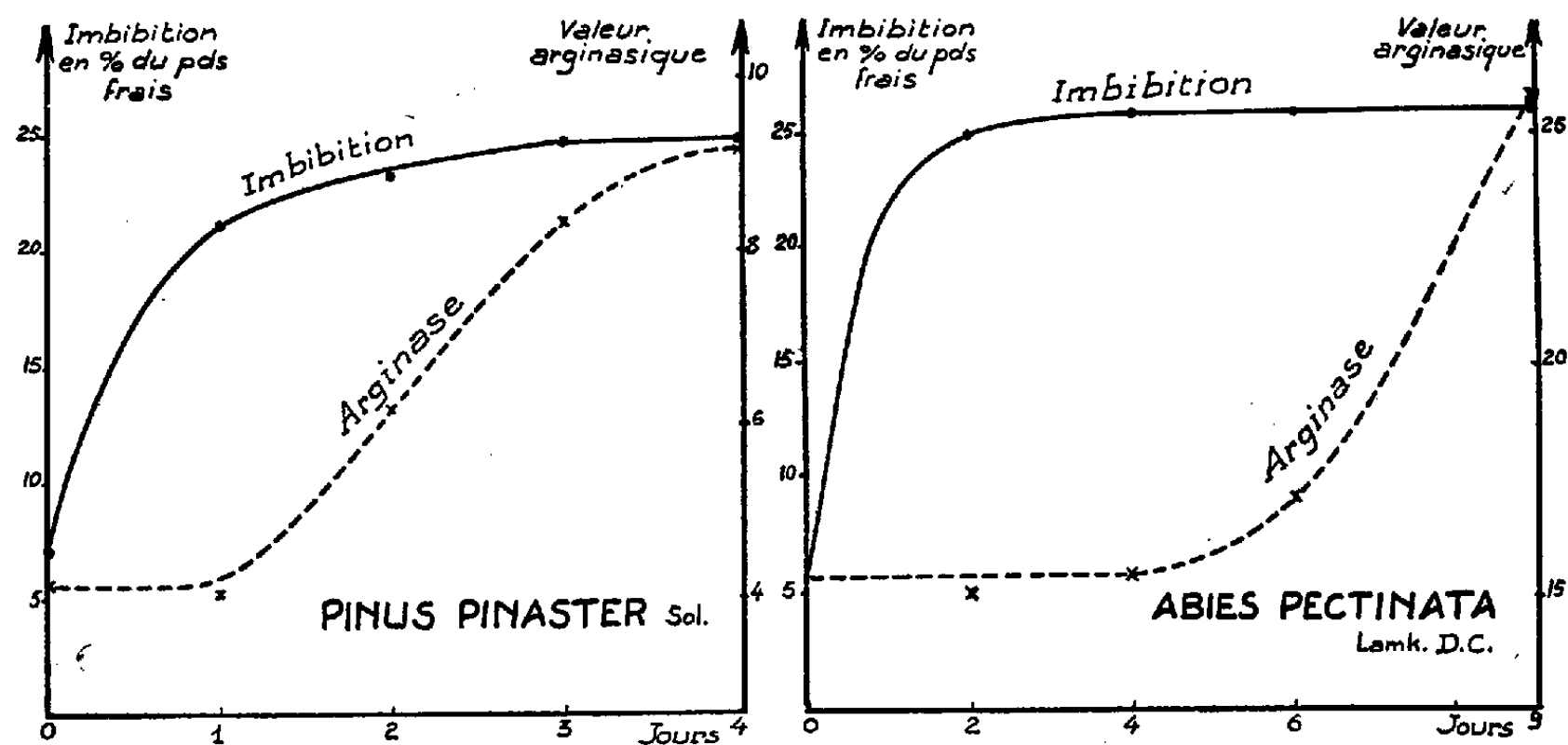
On peut se demander si les variations observées sont dues à des conditions différentes de récolte ou s'il s'agit de deux races physiologiques. L'étude des variations de l'activité arginasique au cours de l'imbibition des graines fait apparaître toute l'importance de leur état physiologique. En effet, l'imbibition provoque un accroissement de l'activité arginasique, comme le montrent les graphiques ci-après se rapportant à *Pinus pinaster* et *Abies pectinata*.

Le seul phénomène d'imbibition suffit donc pour que se développe l'activité arginasique. Des essais effectués sur *Abies pectinata* montrent que l'arginase est localisée principalement dans l'endosperme et que l'activité des graines décroît fortement avec la germination, ce qui nous permet de penser que l'arginase joue un rôle dans les premiers stade du développement.

L'activité uréasique, par contre, ne semble pas influencée par l'imbibition.



Les résultats d'un travail en cours, sur la levée de la dormance des graines d'*Abies pectinata* par un traitement prolongé au froid humide, ne semblent pas



faire apparaître de profondes différences entre les activités arginasique et uréasique des graines témoins et celles des graines ayant subi le traitement au froid.

- (<sup>1</sup>) *Ztsch. Physiol. Chem.*, 22, 1896, p. 435.
- (<sup>2</sup>) *Biochem. Z.*, 251, 1932, p. 10.
- (<sup>3</sup>) *J. biol. chem.*, 165, 1946, p. 293.
- (<sup>4</sup>) *Z. Physiol. Chem.*, 148, 1925, p. 264.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude comparée des cotons bruts de Karnak et du Soudan égyptien, du point de vue de leurs constituants glucidiques, non cellulosiques.* Note de M<sup>lles</sup> MARIE-MADELEINE CHOLLET et MARCELLE VAUTIER, présentée par M. Raoul Combes.

Les fibres de coton, considérées comme constituées de cellulose pure, comportent en fait, à côté de celle-ci, des quantités variables d'hémicelluloses : galactanes, xylanes, arabanes, rhamnanes, dont les proportions relatives et le degré de polymérisation diffèrent avec les cotons.

La cellulose, principal constituant des fibres de coton brut, n'en est pas le constituant unique. A côté d'elle existe environ 6 % de matériel non cellulosique : substances minérales, cires, protéines, acides pectiques et autres acides organiques.

Dans la partie non cellulosique, M. M. Chilikin et Z. S. Rozova (<sup>1</sup>), en 1937, identifièrent du xylose et de l'arabinose; John D. Guthrie et Wilson

A. Reeves (<sup>2</sup>), en 1950, étudiant deux cotons d'origine américaine, mirent en évidence de petites quantités d'hémicelluloses, à côté de la cellulose. Aucune autre recherche n'ayant été faite, sur les constituants glucidiques, non cellulosiques, des cotons, nous avons étudié, de ce point de vue, deux cotons d'origine égyptienne (deux sous-variétés du *G. barbadense*) : un beau coton de Karnak, d'une part, un coton dont les fibres « collent » et se laissent mal travailler, en provenance du Soudan, d'autre part.

Après une analyse fixant la composition de la partie non glucidique de ces cotons :

	Coton de Karnak (% du poids sec).	Coton du Soudan (%).
Humidité.....	7,8	8,4
Cendres.....	1,54	1,65
Corps gras, cires.....	0,82	0,65
Matières protéiques (N. 6,25).....	1,59	1,62

En vue de l'étude des constituants glucidiques, nous avons opéré simultanément, sur les deux cotons, trois épuisements successifs par l'alcool 85°, pendant 15 mn. Ces extractions devaient entraîner les sucres libres, s'il y en avait. Les cotons ont ensuite été traités, à deux reprises, par de l'acide sulfurique 0,7 N pendant 2 h et demie, à 100°. Dans ces conditions, les hémicelluloses sont complètement hydrolysées, tandis que la cellulose est à peine touchée. Extraits alcooliques, après distillation, et extraits aqueux d'hydrolyse, après précipitation de l'acide sulfurique en sulfate de baryum, ont été concentrés, puis soumis à l'analyse chromatographique.

Du point de vue de leur constitution glucidique, les deux cotons se sont révélés nettement différents.

Le coton de Karnak ne contient pratiquement pas de sucres libres. Le coton du Soudan, au contraire, présente, dans ses extraits alcooliques, des quantités non négligeables de glucose, fructose et saccharose.

Les extraits aqueux, provenant de l'hydrolyse des hémicelluloses, qualitativement, comportent le même mélange d'oses : galactose, glucose, arabinose, xylose, rhamnose, mais tandis que arabinose et galactose prédominent dans les extraits du coton de Karnak, à côté d'une forte proportion de glucose : [arabinose (+++), glucose (+++), galactose (++)], xylose (+), rhamnose (traces), inositol (?)], dans le coton du Soudan, c'est le xylose qui accompagne l'arabinose, et il y a peu de glucose [arabinose (+++), xylose (+++), galactose (+), glucose et rhamnose (traces), inositol (?)].

Les hémicelluloses ne semblent pas avoir, dans les deux cotons le même degré de condensation.

Sur les chromatogrammes des extraits alcooliques du coton de Karnak existe une énorme tache de polysaccharide, passé dans l'alcool fort et légèrement entraînable par le mélange pyridine/alcool isoamylique/eau. Cette tache qui s'étale en dessous du point de départ de l'entraînement, est révélée, en brun, par le phtalate d'aniline. Après hydrolyse, elle disparaît des chromatogrammes, tandis qu'apparaissent d'autres taches s'échelonnant au-dessus du glucose. Rien de tel n'est obtenu avec les extraits alcooliques du coton du Soudan, aucun polysaccharide n'étant entraîné par l'alcool.

Après l'hydrolyse sulfurique, dans les extraits du coton du Soudan, subsistent des traces de polysaccharides de dégradation qui apparaissent, sur les chromatogrammes, sous forme de petites taches situées au-dessus du galactose. Les hémicelluloses du coton de Karnak, elles, sont complètement hydrolysées. Ce fait, comme le précédent, plaide en faveur d'une condensation plus poussée des hémicelluloses du coton du Soudan. Et si l'on considère qu'au cours de l'hydrolyse acide, la quantité de glucose libéré à partir du coton de Karnak est importante, alors qu'elle est presque nulle avec le coton du Soudan, c'est non seulement sur les hémicelluloses que porterait la différence de condensation, mais aussi, sur la cellulose elle-même.

Bien qu'il s'agisse de quantités très faibles, nous avons tenté d'apprécier les proportions respectives des différents glucides, en dosant les substances réductrices des extraits alcooliques et aqueux hydrolysés, par la méthode de Baudouin et Lewin. Nous avons trouvé dans 100 g secs de coton de Karnak, 0,589 g d'hémicelluloses dont 0,093 g solubles dans l'alcool fort. Pour le coton du Soudan, 0,112 g de glucose, fructose et saccharose, et 0,368 g d'hémicelluloses insolubles dans l'alcool.

Parmi les différences ainsi observées entre ces deux cotons d'origine égyptienne, nous pensons qu'il y a lieu de distinguer : d'une part des différences extrinsèques, donc accidentelles; c'est le cas de la présence ou de l'absence de glucose, fructose, saccharose; ces sucres, qui ne font certainement pas partie de la fibre de coton, et qui n'existent que sur le coton soudanais, coton qui « colle » et se travaille mal, pourraient être d'origine étrangère au coton; il s'agit peut-être de miellées de pucerons; d'autre part, des différences profondes, relevant de la nature même des cotons. De cet ordre sont les différences qualitatives et quantitatives des hémicelluloses associées à la cellulose, et surtout les différences notées dans les degrés de polymérisation des divers constituants de la fibre.

(<sup>1</sup>) *J. Appl. Chem. (U. R. S. S.)*, 10, 1937, p. 709.

(<sup>2</sup>) *Textile res. J.*, décembre 1950.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude physiologique de la verse du blé.* Note de M. **JULES CARLES**, M<sup>lle</sup> **MARGUERITE BOURGUET**, MM. **LOUIS SOUBIÈS**, **ROGER GADET** et **MICHEL LENAIN**, présentée par M. Raoul Combes.

La verse provient d'une disette de glucides survenant lorsque se consolide le bas de la tige. Cette disette est aggravée par l'abondance des protides qui, tout en mobilisant les glucides et facilitant leur utilisation, gênent leur synthèse.

Pour mieux aborder le problème de la verse, nous avons étudié morphologiquement et chimiquement les tiges de blé nouvellement versées comparativement à celles du même champ qui présentaient une bonne stabilité.

L'étude a été faite sur la variété Étoile de Choisy cultivée sur d'assez riches terres bien approvisionnées en engrais. La croissance était pratiquement terminée et la maturité commençait lorsque la verse s'est produite, provoquée par des pluies diluviennes qui ont atteint certain jour la prodigieuse quantité de 100 mm en 45 mn.

Après avoir mesuré et pesé tous les entre-nœuds de chaque brin, nous les avons comparés individuellement et statistiquement. La tige des blés versés était en général plus longue que celle des blés restés debout, 107 cm de moyenne en face de 98 dans un cas, et 114 en face de 110 dans un autre, tandis que leur poids global, entre-nœuds et nœuds, restait inférieur, 1,8 g en face de 2,18 ou bien 1,28 en face de 1,45, tandis que l'épi était légèrement plus lourd, 2,3 g au lieu de 2,2.

Pour déceler les disharmonies de croissance et si telle partie de la tige fut favorisée, considérons la moyenne des longueurs et des poids de chaque entre-nœud et ce que chacun représente par rapport à l'ensemble.

Les entre-nœuds inférieurs sont un peu plus développés chez le blé versé aussi bien en longueur qu'en diamètre et représentent un plus fort pourcentage de la tige, soit en longueur, soit en poids. La verse ne provient donc pas de ce que le bas de la tige aurait poussé trop vite et se serait construit sur un plan général trop réduit, mais de ce que sur un plan tout à fait normal la construction n'a pas eu les moyens de parvenir à son terme. La différence essentielle est en effet dans le poids des entre-nœuds par unité de longueur, nettement supérieur chez le blé debout.

Du point de vue minéral, les blés versés sont de 30 à 50 % plus minéralisés que les blés debout, et cette surminéralisation confirme un déficit de développement et de maturation.

Avec un taux moyen d'azote protidique de 0,37 (% du poids sec) pour la tige et de 1,5 pour l'épi des blés versés, en face de 0,28 et de 1,3 pour les blés debout, le taux de potassium se maintient aux environs de 1,2 % dans la plus grande partie de la tige des premiers au lieu de 0,8 % pour

les blés debout. Nous retrouvons une différence du même ordre pour le phosphore, tandis que pour le calcium la différence est plus faible et qu'elle s'inverse pour le sodium légèrement plus abondant dans les blés debout.

*Comparaison des entre-nœuds du blé debout et versé  
(les entre-nœuds sont comptés à partir de l'épi).*

	Blé debout.					Blé versé.				
	5.	4.	3.	2.	1.	5.	4.	3.	2.	1.
Longueur moyenne (mm)...	60	116	159	252	461	79	128	179	266	456
% de longueur de tige.....	5,75	11,1	15,2	24	44	7,1	11,6	16,2	23,9	41,2
Poids moyen (mg).....	137	262	332	470	492	154	226	273	402	471
% du poids de tige.....	8,1	15,5	19,3	27,7	26,6	10,3	15	18,1	26,8	28
Poids du millimètre (mg)...	2,33	2,14	1,98	1,8	0,93	1,96	1,66	1,43	1,46	0,87
N % du poids sec.....	0,36	0,19	0,17	0,20	0,43	0,57	0,34	0,28	0,27	0,49
K %       "       " .....	1,01	0,74	0,74	0,82	0,87	1,35	1,29	1,20	1,21	1,14
P %       "       " .....	0,048	0,042	0,022	0,022	0,017	0,057	0,044	0,044	0,031	0,031

La verse provient évidemment d'une trop faible résistance de la partie basse de la tige, incapable de résister à un orage ou même à une pluie qui alourdit les épis. Nous pensons que cette faiblesse provient d'un manque de développement postérieur à l'allongement de l'entre-nœud; il s'agit d'un phénomène que nous pourrions appeler « faim de glucides ».

Nous avons montré <sup>(1)</sup> que les glucides sont jusqu'à dix fois plus abondants dans la tige de blé pauvre en azote : le blé ne versera pas s'il manque d'azote. Le blé ne versera pas non plus si le temps est ensoleillé et la photosynthèse abondante, mais la verse est à peu près inévitable si l'azote abonde par un temps sans soleil.

Il est probable qu'intervient ici un coenzyme, le triphosphopyridine-nucléotide réduit, nécessaire pour la synthèse, soit des protides car il permet la réduction des nitrates et celle des acides organiques qui formeront l'axe des acides aminés, soit des glucides car il rend possible dans la photosynthèse la réduction du CO<sub>2</sub> et son intégration dans les trioses et les hexoses <sup>(2)</sup>. La compétition entre protides et glucides tourne trop nettement en faveur des premiers si les nitrates abondent tandis que le soleil manque. Vers les points de croissance, le sommet des feuilles et surtout l'épi, les glucides migrent, d'autant plus rapidement que l'azote abonde, et la tige manquera des éléments nécessaires pour se renforcer. A. M. Paleev <sup>(3)</sup> va jusqu'à parler d'une mobilisation des glucides déjà polymérisés dans le bas de la tige. Tout paraît s'expliquer plus simplement par un déficit d'approvisionnement.

Si nous considérons la taille des entre-nœuds, nous voyons leur longueur croître à partir du bas, et si nous comparons la proportion dont chaque entre-nœud dépasse en longueur l'entre-nœud antérieur, nous constatons

que ce dépassement est moins grand pour le blé versé, sauf pour le troisième qui se développa pendant la seule période ensoleillée et chaude (du 15 au 25 avril), au moment où la terre était le plus pauvre en nitrates (10 à 20 kg d'azote nitrique à l'hectare pour les 20 cm supérieurs du sol); au mois de mai, avec la saison pluvieuse, la quantité de nitrates a doublé (30 kg/ha). Après une brève période favorable à la synthèse des glucides, se réalisaient les conditions idéales pour que le bas soit privé de glucides. Cette disette est nette si nous comparons le poids du centimètre d'entre-nœud : les blés versés ont un poids inférieur de 3,6 mg en moyenne par centimètre. Le troisième entre-nœud est le plus déficient avec 5,5 mg, puis le quatrième avec 4,8 mg, le cinquième avec 3,7, tandis que le deuxième se situe en dessous de la moyenne avec 3,4 alors que l'entre-nœud de l'épi n'est inférieur que de 0,6 mg à celui du blé debout. Le haut de la tige s'est approprié les glucides trop peu abondants : les entre-nœuds du bas en manquèrent d'autant plus qu'ils étaient moins avancés et la verse fut possible.

(<sup>1</sup>) J. CARLES, L. SOURIES et R. GADET, *Comptes rendus*, 233, 1952, p. 1419.

(<sup>2</sup>) C. B. VAN NIEL, W. B. ALLEN et B. E. WRIGHT, *Bioch. Bioph. Acta*, 12, 1953, p. 67.

(<sup>3</sup>) *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 92, 1953, p. 435.

(Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Toulouse.)

PHYSIOLOGIE. — *Sur le mécanisme de l'hyperglycémie précoce provoquée, chez le Cobaye, par administration de chlorure de cobalt.* Note de MM. **CLAUDE FRANCK**, **MAURICE LAMARCHE** et **RISTO KOCAREV**, présentée par M. Léon Binet.

Une étude de l'évolution de la glycémie après administration sous-cutanée de chlorure de cobalt chez des cobayes soit normaux, soit bisurrénalectomisés permet aux auteurs de montrer que l'hyperglycémie post-cobaltique est sous la dépendance d'une décharge d'adrénaline à partir de la médullo-surrénale.

En 1951, Van Campenout et G. Cornelis (<sup>1</sup>) signalèrent que l'administration intracardiaque de chlorure de cobalt au cobaye entraîne une notable élévation de la glycémie. Confirmée ensuite pour diverses voies d'introduction et pour d'autres espèces animales, cette réaction se montre toujours précoce, le taux du glucose sanguin s'élevant dès les premières minutes qui suivent l'injection, atteignant un maximum 30 à 60 mn plus tard, pour enfin revenir à la valeur de départ après quelques heures.

Le mécanisme de cette hyperglycémie a suscité diverses interprétations. Les premiers auteurs ayant mis en évidence l'action dégénérative du chlorure de cobalt à doses élevées sur les cellules  $\alpha$  du pancréas; avancèrent comme l'un des mécanismes possibles une stimulation primitive de ces cellules  $\alpha$  par le produit, précédant donc la phase ultérieure éventuelle de

dégénérescence. Cette stimulation aurait pour effet de libérer dans la circulation des quantités plus grandes que normalement de glucagon, facteur hyperglycémiant sécrété par ces cellules. Cependant, poursuivant cette étude, M. G. Goldner, B. W. Volk et S. S. Lazarus <sup>(2)</sup>, signalèrent que la réaction hyperglycémique peut encore être obtenue après dégénérescence intense préalable des cellules  $\alpha$ , et B. W. Volk, S. S. Lazarus et M. G. Goldner <sup>(3)</sup>, la retrouvèrent chez des animaux totalement dépancréatés. Aussi, si S. Ellis, M. L. Anderson et Margaret C. Collins <sup>(4)</sup> soulevèrent la possibilité d'une excitation sympathique, la plupart des auteurs considèrent-ils avec Goldner, Volk et Lazarus <sup>(2)</sup> et M. Dorner <sup>(5)</sup>, que l'hyperglycémie consécutive à l'injection de chlorure de cobalt est la conséquence d'une action directe du produit sur le foie.

Des expériences antérieures <sup>(6)</sup> nous ont montré que l'injection de chlorure de cobalt au cobaye entraîne une élévation rapide et transitoire de la pression artérielle, et que ce phénomène est dû à une action du produit au niveau des glandes surrénales, puisque, après extirpation de celles-ci, l'hypertension ne se produit plus. Aussi nous a-t-il paru intéressant de rechercher si l'hyperglycémie n'était pas également en fait sous la dépendance du même phénomène.

Nous avons donc entrepris la mesure de la glycémie chez le Cobaye après injection de chlorure de cobalt. Les animaux étaient préalablement anesthésiés par injection intrapéritonéale de mébubarbital (sel sodique) à la dose de 32,5 mg/kg; le chlorure de cobalt était ensuite injecté par voie sous-cutanée à la dose de 30 mg contenus dans 1 ml d'une solution isotonique. Des prélèvements de sang carotidien étaient pratiqués sur héparine avant, puis 2, 5, 15 et 30 mn après cette injection; la glycémie était déterminée par la micro-méthode de Hagedorn-Jensen.

Deux séries d'animaux furent utilisées : dans la première, les animaux anesthésiés recevaient une injection de chlorure de cobalt; dans la seconde, les animaux anesthésiés étaient bisurrénalectomisés par voie postérieure, puis recevaient l'injection de chlorure de cobalt. Les moyennes des résultats des dosages de glycémie pour ces deux lots d'animaux sont résumées dans le tableau ci-après.

Type d'expérience.	Nombre d'animaux.	Glycémie (mg pour 100 ml).				
		Témoin.	2 mn.	5 mn.	15 mn.	30 mn.
Animaux entiers. . . . .	4	140,5	152,5	185,0	218,0	232,5
		$\pm 22,7$	$\pm 27,1$	$\pm 31,7$	$\pm 50,9$	$\pm 75,9$
Surrénalectomisés. . . .	6	164,0	161,5	168,8	171,0	171,2
		$\pm 16,9$	$\pm 20,4$	$\pm 18,0$	$\pm 22,3$	$\pm 15,1$

De l'examen de ce tableau, il ressort que l'injection, dans nos conditions expérimentales, de chlorure de cobalt au cobaye entraîne bien chez les



animaux entiers, une phase précoce et importante d'hyperglycémie, l'augmentation étant, en moyenne, à la trentième minute, de 65 %. Par contre, chez les animaux qui avaient subi une surrenalectomie bilatérale préalable, le taux de la glycémie ne se modifiait pas après l'injection du chlorure de cobalt.

*Conclusions.* — L'hyperglycémie constatée chez le Cobaye après injection de chlorure de cobalt, reconnaît pour cause une décharge adrénalinique médullosurrénale entraînée par l'administration de cette substance.

(<sup>1</sup>) *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 933.

(<sup>2</sup>) *Metabolism*, 1, 1952, p. 544.

(<sup>3</sup>) *Proc. Soc. exp. Biol.*, 82, 1953, p. 406.

(<sup>4</sup>) *Proc. Soc. exp. Biol.*, 84, 1953, p. 383.

(<sup>5</sup>) *Thèse méd.*, Strasbourg, 1954.

(<sup>6</sup>) M. LAMARCHE et R. KOCAREV, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 363.

(Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine, Nancy.)

PHYSIOLOGIE. — *Réanimation sans traumatisme par l'ion  $\text{Ca}^{++}$  du cœur in situ de l'Escargot (*Helix pomatia*) arrêté au préalable par application externe de l'ion  $\text{K}^+$ .* Note de MM. ANTOINE JULLIEN, JEAN RIPPLINGER, JEAN CARDOT et M<sup>me</sup> JACQUELINE DUVERNOY, présentée par M. Léon Binet.

Le principe sur lequel nous nous sommes basés pour conduire nos observations, a été le suivant : il est possible, — comme nous l'avons montré antérieurement (<sup>1</sup>), — de faire pénétrer certains ions tels que  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$ , à l'intérieur de l'Escargot par la seule application, sur la surface externe du manteau, de tampons d'ouate, imbibés de solutions préparées à partir des chlorures respectifs de ces différents ions. En opérant au-dessus du péricarde, on observe qu'après des temps variables, en rapport avec la nature des ions et leur concentration, le cœur s'arrête. Si, dès cet instant, on retire le tampon, le cœur repart en des temps échelonnés et dépendant des mêmes facteurs. Si, par contre, le tampon n'est pas levé aussitôt après la cessation de l'activité cardiaque, mais maintenu, au contraire, dans sa position initiale, pendant des durées croissantes après lesquelles son retrait est effectué, on constate que les délais de réapparition de l'automatisme cardiaque sont considérablement augmentés; même, à partir de temps d'apposition des tampons atteignant une certaine valeur, le cœur ne reprend pas son activité et reste bloqué sans retour.

Mais si, dans ces dernières conditions et après retrait du tampon, on applique, au même point, un ion différent de l'ion initial, il sera permis de conclure, lorsque l'opération sera suivie, dans un délai donné, de la



reprise des contractions, à une réanimation de l'organe due à l'action de cet ion, consécutive à sa pénétration dans la région cardiaque.

En pratique, nous avons utilisé l'ion  $K^+$  comme élément inhibiteur de l'automatisme; il agit rapidement, et, en solution molaire (M), dans un laps de temps qui varie de 6 à 12 mn, il provoque l'arrêt des cœurs *in situ* dont le rythme initial est en moyenne de 28 battements à la minute. On sait <sup>(1)</sup> que, dans ces conditions, le ventricule est très systolisé; l'oreillette est en diastole.

Si le tampon est retiré dès l'arrêt, le cœur reprend son activité après environ 1 h, mais s'il est laissé en place, pour des durées successives de 20, 30, 45 et 60 mn, le cœur, suivi pendant 24 h, ne récupère plus son automatisme, et l'on peut considérer qu'il est définitivement arrêté après une application de ClK, de 30 à 45 mn. Pour les durées inférieures, le rythme se rétablit en des temps supérieurs à 1 h.

On maintiendra donc le tampon initial avec ClK en solution molaire pendant 30 mn, puis, après son retrait, on apposera, aussi exactement que possible sur la même région, d'autres tampons imprégnés de l'un des ions  $Ca^{++}$ ,  $Na^+$  ou  $Mg^{++}$ , chacun à des concentrations variées. C'est avec l'ion  $Ca^{++}$  qu'on obtient les résultats les plus constants dans la réanimation des cœurs. On opère sur des lots de plusieurs exemplaires, en commençant par les solutions de  $Cl_2 Ca$  molaires. On constate que, pour des temps d'application des tampons échelonnés de 20 mn à 1 h, l'activité cardiaque se rétablit; la reprise est précédée par une diastolisation progressive du ventricule, très systolisé par l'ion  $K^+$ ; le rythme est d'abord assez lent. En moyenne, les cœurs arrêtés par apposition pendant 30 mn d'un tampon de Cl K à M, repartent 37 mn après application du tampon imbibé de  $Cl_2 Ca$  en solution molaire.

Si l'on change la concentration de  $Cl_2 Ca$  pour faire usage de solutions M/4 ou M/2, la réanimation ne se produit que sur la moitié seulement des exemplaires en expérimentation; l'autre moitié est encore arrêtée après au moins 3 h. Avec les solutions plus concentrées que la solution molaire, à 1,5 M par exemple, l'automatisme ne réapparaît que chez un cœur sur cinq; avec les solutions 2 M, aucun ne repart, après 3 h d'application de l'ion  $Ca^{++}$ .

*Discussion.* — Les cœurs *in situ* d'*Helix pomatia* soumis, au niveau du manteau qui recouvre le péricarde, à une application de ClK pendant une certaine durée (30 mn), sont définitivement arrêtés.  $Cl_2 Ca$  agissant ultérieurement au même point, assure leur retour à l'activité, après un temps assez court. Cette réanimation correspond vraisemblablement, par suite de la pénétration de l'ion  $Ca^{++}$ , à une modification du rapport K/Ca qui atteindrait ainsi, dans la région cardiaque, une valeur optimale favorable au déclenchement de l'automatisme. Cette valeur serait obtenue

de façon préférentielle, par l'emploi des solutions molaires de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ . Les observations rapportées ci-dessus fournissent un exemple net de l'antagonisme des ions  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{++}$  et apportent une confirmation à l'importance du rapport  $\text{K}/\text{Ca}$  pour la manifestation de l'activité cardiaque.

*En résumé*, par deux séries d'opérations consécutives, excluant tout traumatisme mécanique, il est possible, par la seule application externe de solutions molaires de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  au niveau du cœur, de provoquer la réanimation *in situ* des cœurs d'*Helix pomatia* que  $\text{ClK}$ , agissant au préalable et au même point, a stoppés définitivement.

(<sup>1</sup>) A. JULLIEN, J. CARDOT, J. RIPPLINGER et M<sup>me</sup> J. DUVERNOY, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1062.

(Faculté des Sciences, Besançon, Doubs.)

NUTRITION. — *Efficacité biologique comparée du carbonate de calcium et du phosphate tricalcique en fonction du taux calcique du régime alimentaire*. Note (\*) de M. JEAN CAUSERET et M<sup>lle</sup> DENISE HUGOT, présentée par M. Robert Courrier.

Dans les conditions où se sont placés les auteurs, les variations de l'utilisation physiologique du calcium alimentaire en fonction du taux calcique du régime sont considérables, mais pratiquement les mêmes pour le carbonate de calcium et le phosphate tricalcique. Il semble que la valeur du rapport calcium/phosphore du régime puisse varier entre de larges limites sans affecter la rétention calcique.

Dans une Note antérieure (<sup>1</sup>), nous avons montré que, chez le jeune Rat, les variations de l'utilisation physiologique du calcium alimentaire en fonction du taux calcique du régime sont considérables, mais pratiquement identiques pour trois sels : le carbonate, le sulfate et le lactate de calcium.

Dans le présent travail, nous avons effectué, dans les mêmes conditions, une nouvelle série de comparaisons, entre :

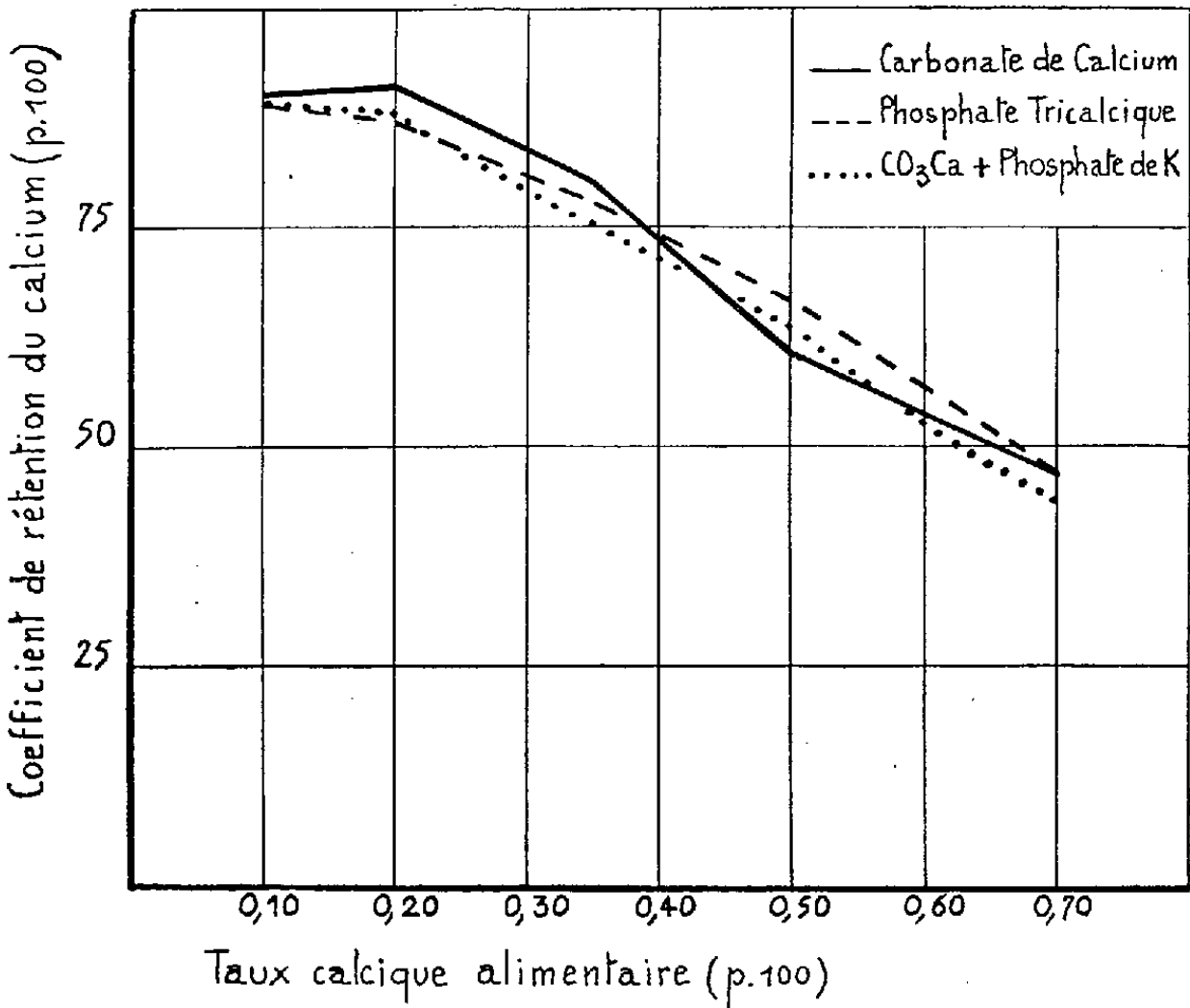
- le carbonate de calcium;
- le phosphate tricalcique;
- le mélange carbonate de calcium + phosphate monopotassique, ce dernier sel étant introduit dans le mélange en quantité telle, que le rapport calcium/phosphore du régime correspondant soit égal à celui du régime isocalcique à base de phosphate tricalcique.

Les caractéristiques des régimes utilisés et le protocole expérimental ont été indiqués sommairement dans la Note précédente. Nous rappelons simplement que, pour chaque sel ou mélange de sels étudié, ont été institués cinq régimes équilibrés différant les uns des autres par leur taux de calcium, qui atteignait respectivement 0,10, 0,20, 0,35, 0,50 et 0,70 %. Ces régimes ont été administrés à des lots homogènes de 6 ou 7 rats blancs du sexe mâle, qui pesaient initialement de 75 à 90 g.

Les résultats obtenus ont été en moyenne les suivants :

	Teneur en Ca du régime (%).	Teneur en P du régime (%).	Rapport $\frac{Ca}{P}$	Ca retenu (mg/jour).	Coefficient de rétention (%).
Carbonate de calcium...	0,10	0,36	0,28	11,8	90
	0,20	0,36	0,57	21,4	91
	0,35	0,36	0,97	35,0	80
	0,50	0,36	1,43	34,6	61
	0,70	0,36	1,94	42,6	47
Phosphate tricalcique...	0,10	0,40	0,25	10,9	89
	0,20	0,45	0,44	20,9	87
	0,35	0,53	0,66	35,6	78
	0,50	0,61	0,82	42,8	67
	0,70	0,72	0,97	42,1	47
Carbonate + phosphate monopotassique.....	0,10	0,40	0,25	11,1	89
	0,20	0,45	0,44	21,2	88
	0,35	0,53	0,66	32,8	76
	0,50	0,61	0,82	44,0	64
	0,70	0,72	0,97	39,7	44

Le graphique montre que, comme dans la première série d'expériences, l'utilisation physiologique du calcium a varié fortement avec le



taux calcique du régime, mais que pour chaque valeur de ce taux, l'utilisation a été la même avec les deux sels et le mélange de sels. Le carbonate

de calcium et le phosphate trialcique s'avèrent donc également aptes à satisfaire le besoin calcique de croissance chez le Rat.

Il est remarquable que l'addition de phosphore, sous forme de phosphate monopotassique, aux régimes à base de carbonate soit demeurée sans effet sur la rétention du calcium. Au moins lorsque l'apport alimentaire de phosphore et de vitamine D est suffisant, — ce qui était le cas ici —, il semble donc que la valeur du rapport Ca/P du régime puisse varier entre de larges limites sans affecter l'utilisation physiologique du calcium.

(\*) Séance du 23 septembre 1957.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 948.

(Laboratoire de Physiologie de la Nutrition de l'I. N. R. A., Paris.)

HISTOCHIMIE. — *Identification d'un segment muqueux dans les tubes de Malpighi des Symphyles (Myriapodes)*. Note (\*) de M<sup>me</sup> LISIANNE JUBERTHIE-JUPEAU, transmise par M. Albert Vandel.

Des travaux récents de Gabe signalent l'existence de cellules à mucus isolées dans les néphridies segmentaires, autres que celles des 4<sup>e</sup> et 5<sup>e</sup> segments, des Onychophores (*Peripatopsis capensis* Grube) (<sup>1</sup>) et dans les tubes de Malpighi des Aranéides (<sup>2</sup>). Gagnepain, étudiant les Odonates (<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>) met en évidence un segment constitué uniquement de cellules muqueuses dans les tubes de Malpighi de ces Insectes. Martoja signale des mucocytes isolés dans l'appareil excréteur de quelques Orthoptères et d'un Phasmoptère (<sup>5</sup>).

Ces acquisitions récentes nous conduisent à signaler l'existence d'un véritable segment muqueux que nous avons rencontré tant chez l'adulte que chez la larve des *Scutigerellidæ*.

Les tubes de Malpighi, au nombre de deux, sont d'après Tiegs (<sup>6</sup>), d'origine ectodermique et produits par des évaginations latérales du proctodéum à son point de contact avec l'intestin moyen. Chez l'adulte de *Scutigerella immaculata* Newport, chaque tube, de 8,5 mm de longueur environ, après avoir fait ou non un coude vers l'arrière du corps, se dirige vers l'avant jusqu'à la hauteur du 3<sup>e</sup> segment pédigère environ; à ce niveau il repart vers l'arrière, pour se terminer dans la région postérieure du corps, sensiblement au niveau de la 11<sup>e</sup> paire de pattes.

Les caractères cytologiques et histochimiques des cellules permettent de reconnaître plusieurs segments dans les tubes de Malpighi :

— Un segment distal, aveugle, représentant environ 1/5<sup>e</sup> de la longueur totale du tube, sensiblement rectiligne, de 10 µ de diamètre en

moyenne; le rapport nucléoplasmatique y est élevé; la lumière du tube présentant une bordure en brosse est le plus souvent virtuelle; le chondriome y est représenté par des chondriocotes très flexueux.

— Un segment moyen, sinueux, très long, constituant à lui seul presque les  $4/5^e$  de la longueur totale du tube; les noyaux y sont très volumineux et lobés irrégulièrement; la bordure en brosse est très nette et des chondriocotes courts, nombreux, orientés vers la lumière du tube, sont présents dans toutes les cellules.

— Un segment muqueux, court, de 300  $\mu$  environ de longueur; les cellules hautes, en colonne, ont un noyau basal régulier; elles sont dépourvues de bordure en brosse et le plus souvent bourrées de grains de sécrétion situés dans la partie supranucléaire; l'apex des cellules est légèrement convexe dans la lumière du tube, cette dernière contenant souvent des flaques de produit sécrété; les chondriocotes, très rares, y sont minces et flexueux.

— Un segment basal, très court, de 80  $\mu$  de longueur, dont l'épithélium continue celui de la valvule pylorique et celui du proctodéum; les cellules continuant la valvule pylorique sont uniformément plates, tandis que celles qui continuent le proctodéum, d'abord plates, deviennent brusquement trois fois plus hautes; cette région est dépourvue de bordure en brosse.

Le produit de sécrétion du segment muqueux est doué d'une forte affinité pour le mucicarmin de Mayer. Il se colore en rouge par la réaction de Hotchkiss-Mac Manus, cette coloration se produisant encore après digestion salivaire à l'étuve à 37°. Il se teinte également en rouge par la réaction de Bauer. Ce produit de sécrétion, basophile, se colore de plus en violet par la laque ferrique d'hématoxyline et métachromatiquement d'un beau pourpre par le bleu de toluidine. Sa basophilie est fortement atténuée après fixation prolongée par un fixateur bichromaté. Ces différentes colorations et techniques histochimiques conduisent à admettre qu'il s'agit d'un mucopolysaccharide acide tel que le définit Lison. Il se colore en plus par le bleu d'aniline de l'Azan, métachromatiquement en orangé par la pyronine, et il prend la fuchsine-paraldéhyde de Gabe (1953).

Jusqu'à ce jour, dans les travaux consacrés à l'appareil excréteur des Arthropodes, on n'a jamais signalé de véritable segment muqueux ailleurs que chez les Insectes. Compte tenu de l'origine ectodermique des tubes de Malpighi des Myriapodes et des Insectes, il y a lieu de souligner les ressemblances qui existent entre le segment muqueux des tubes de Malpighi des Symphyles et celui des Odonates. Dans les deux cas le segment muqueux occupe la même position (en assimilant le segment basal des tubes de Malpighi des Symphyles à la bourse de réception de celui des Odonates); la bordure en brosse manque au niveau des cellules muqueuses et le chondriome est représenté dans ces cellules par des chondriocotes

épars. Ces constatations semblent être des arguments de plus en faveur d'un rapprochement de ce groupe de Myriapodes avec les Insectes.

Quant à la signification fonctionnelle de ce segment, nous ne pouvons actuellement qu'émettre des hypothèses. La présence de mucus dans la lumière du tube traduisant son écoulement, permet de penser que, déversé dans le proctodéum, il servirait éventuellement à enrober les particules solides des excréments.

(\*) Séance du 23 septembre 1957.

(<sup>1</sup>) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 79, 1954, p. 141-150.

(<sup>2</sup>) *Ann. Histochimie, Fr.* 1956, I, N° 3, p. 160-165.

(<sup>3</sup>) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2777.

(<sup>4</sup>) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 81, 1957, p. 395-410.

(<sup>5</sup>) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 81, 1956, p. 172.

(<sup>6</sup>) *Quart. J. micr. Sc.*, 82, 1940, p. 1-225.

(Laboratoire souterrain du C.N.R.S., Moulin, Ariège.)

ZOOLOGIE. — *Capture d'une espèce nouvelle de Salentinella* (Amphipoda Gammaridæ) *dans une grotte des Pyrénées ariégeoises*. Note (\*) de M. **RENÉ GINET**, transmise par M. Albert Vandel.

Au cours de recherches dans les Pyrénées centrales, effectuées à partir du laboratoire souterrain du C.N.R.S. à Moulis (Ariège) dans le but de préciser la répartition géographique des Amphipodes troglobies de la région (<sup>1</sup>), une récolte, faite en compagnie de M. Bouillon, biologiste-adjoint au laboratoire, m'a permis la capture d'une demi-douzaine d'exemplaires d'une espèce nouvelle appartenant au genre *Salentinella* Ruffo.

Le but de cette Note est simplement de signaler cette capture, et surtout la station où elle a été faite. La description précise de ce Crustacé sera prochainement effectuée par J. Balazuc sous le nom de *Salentinella gineti* (*in* Notes biospéologiques). Une observation superficielle a permis de constater que, pourvue des détails anatomiques particuliers au genre (telson profondément échancré; uropodes 3 à pédoncule court et à branche externe biarticulée; propodes des gnathopodes à peine dilatés; antennes 1 à flagelle principal très court et à flagelle accessoire uniarticulé), l'espèce dont il est ici question se distingue des autres *Salentinella* par une taille relativement très grande (3,2 mm, contre 1,75 mm au maximum pour les autres espèces).

Hormis sa nouveauté, l'intérêt de cette capture réside surtout dans la localité où elle a été faite, qui la distingue immédiatement de toutes les autres stations de *Salentinella*. Il s'agit de la *grotte du Quer*, située à proximité du village de Riverenert (Ariège), à peu de distance et à quelques mètres au-dessus de la rive droite du torrent Le Nert, qui coule dans la

vallée. S'ouvrant à l'altitude de 510 m, la grotte est parcourue par un petit ruisseau souterrain d'assez faible débit (quelques litres par minute). Le courant y est vif, sauf dans une région, proche de l'entrée de la cavité mais cependant dans la zone totalement obscure, où s'est établie une dérivation très calme; la profondeur atteint 50 cm environ, sur une épaisse couche d'argile sableuse; l'eau est limpide et légèrement teintée en bleu-vert. Une balance, appâtée à la viande, déposée le 16 avril 1937 et relevée le lendemain, a recueilli à cet endroit trois crustacés troglobies différents; ce sont :

1. Isopodes : *Stenasellus virei*;
2. Amphipodes : a. *Niphargus kochianus kochianus* (sous-espèce nouvelle pour les Pyrénées; la *ssp. pachypus* a été recueillie dans les alluvions du Tech (Pyrénées-Orientales) <sup>(2)</sup>; b. *Salentinella gineti*.

Une autre récolte effectuée dans les mêmes conditions le 1<sup>er</sup> septembre 1957 a donné un exemplaire de chacune de ces trois espèces (température de l'eau : 12°,3).

On trouvera dans diverses publications de S. Ruffo <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup> la mise au point des stations antérieurement connues de *Salentinella*. Ces stations sont des eaux souterraines (nappes phréatiques, puits, grottes) situées toutes à proximité du littoral de la Méditerranée centrale (Italie, Yougoslavie, Grèce, Corse). Ces faits ont conduit Ruffo à admettre que les ancêtres de cet Amphipode étaient des éléments marins, qui ont colonisé les eaux douces souterraines des pays méditerranéens probablement au Miocène moyen <sup>(5)</sup>, colonisation correspondant à une pénétration de la Méditerranée Miocène dans les eaux douces des terres alors émergées, d'où la discontinuité de la répartition des espèces relictuelles.

Les Pyrénées centrales semblent bien loin des rivages méditerranéens; mais on sait qu'au Tertiaire (Oligocène, Miocène inférieur et moyen), les eaux atlantiques du golfe aturien sont venues battre la base des Pyrénées, et qu'il existait une communication entre l'Atlantique et la Méditerranée au Nord du Roussillon. On peut donc reprendre l'hypothèse de Ruffo pour tenter d'expliquer la présence apparemment très excentrique de *Salentinella* en Ariège : au Miocène, les ancêtres épigés et marins, vivant en bordure des Pyrénées seraient, au moment de la régression marine, restés sur place en passant dans le domaine lagunaire; ils auraient ensuite colonisé le domaine phréatique des rivages, puis seraient passés dans les eaux douces endogées, par suite des variations du climat extérieur. Leurs descendants, ayant migré çà et là grâce à la continuité du domaine phréatique, se sont maintenus jusqu'à nos jours dans les stations qui leur convenaient et qui sont probablement le domaine phréatique endogé ou hypogé, plutôt que les eaux libres des cavernes.

Il serait intéressant de trouver d'autres stations de cette relictuelle tertiaire

pour circonscrire son aire de répartition. Mais la petite taille de ces animaux, leur biotope phréatique difficile d'accès rend cette recherche laborieuse et aléatoire. Quoi qu'il en soit, la capture de *Salentinella* dans les Pyrénées agrandit très considérablement l'aire de répartition de ce genre, et l'on doit admettre dorénavant qu'il ne s'agit pas là d'un genre exclusivement méditerranéen.

(\*) Séance du 23 septembre 1957.

(<sup>1</sup>) R. GINET, *Notes biospéologiques*, 11, 1956, p. 17-22.

(<sup>2</sup>) J. BALAZUC, *Arch. Zoo. Exp. et Gén.*, 91, 1956, p. 153-193.

(<sup>3</sup>) *Boll. Soc. Entom. Ital.*, 83, 1953, p. 56-66.

(<sup>4</sup>) *C. R. Congr. Spéleo.*, Paris, 3, 1953-1957, p. 17-37; J. BALAZUC, *Notes biospéologiques* (sous presse).

BIOLOGIE. — *Grenouilles monstrueuses et radioactivité*. Note de M. JEAN ROSTAND, présentée par M. Maurice Caullery.

Des Grenouilles monstrueuses (*Rana esculenta*) ayant été récemment découvertes dans un canal d'Amsterdam où se déversent les déchets atomiques de l'Institut de Recherches nucléaires, l'attention des spécialistes a été tout naturellement attirée sur la possibilité d'effets tératogènes produits par la radioactivité, naturelle ou artificielle.

L'examen des images photographiques de ces Amphibiens anormaux révèle sans équivoque l'identité de leurs malformations avec celles que j'ai naguère signalées chez certaines Grenouilles bretonnes (étangs de Trévignon, proches de Concarneau, Finistère) et qui constituent l'anomalie *P*, syndrome tératologique spécial, très polymorphe, comprenant à la fois la polydactylie, la polymélie, la brachymélie et la présence d'excroissances osseuses de types variés (<sup>1</sup>).

Non seulement l'aspect structural est en tous points comparable, mais, à Amsterdam comme à Trévignon, une partie seulement de la population est atteinte, et, dans cette partie, l'expression de l'anomalie est fort inégale (polydactylie simple, ou accompagnée de déformations caractéristiques des membres).

L'anomalie *P* n'est pas une mutation, car elle n'est pas héréditaire; elle est une variation *phénotypique*, provoquée par les conditions de milieu. Je n'ai pu encore en préciser les causes, mais, *a priori*, elle ne me paraît pas devoir être imputable à la radioactivité, et cela pour les raisons suivantes :

1° Les étangs de Trévignon ne sont à proximité d'aucun centre de recherches nucléaires; de plus, la radioactivité de leurs eaux, examinée



par le Service technique de Saclay, s'est montrée extrêmement faible, et sensiblement moindre que celle d'autres étangs où ne se rencontrent pas de Grenouilles anormales;

2° On pourrait songer à une accumulation sélective de radioisotopes, comme cela se produit pour certains végétaux et aussi pour certains Mollusques; mais, ni les Grenouilles, ni les têtards anormaux de Trévignon n'ont manifesté la moindre activité à l'égard du compteur de Geiger;

3° L'anomalie *P* a été récemment trouvée, par M. Jacquot, dans un étang de Lingé (Indre), qui n'est proche d'aucune source de radioactivité artificielle;

4° Des *Rana esculenta* polydactyles ont été trouvées en de nombreuses régions [en France, à Bordeaux, à Champdieu (Loire)]; en Suisse, en Allemagne, en Russie. Or, il y a tout lieu de penser que tous ces cas de polydactylie sont en rapport avec l'anomalie *P*, car on ne connaît point de polydactylie génétique chez la Grenouille verte, comme on en connaît chez le Crapaud. L'anomalie *P* serait donc largement répandue à la surface du globe. Ajoutons que certaines observations concernant la polydactylie de la Grenouille (Virey, cité par Isidore Geoffroy Saint-Hilaire) sont bien antérieures à toute expérience de désintégration atomique;

5° Le fait que l'anomalie *P* ne frappe que la Grenouille verte (à l'exclusion des autres Amphibiens coexistant avec elle dans « l'étang à monstres », et notamment d'*Hyla arborea*) paraît contraire à l'hypothèse de la radioactivité; de même, peut-être, le fait qu'une partie seulement de la population de *Rana esculenta* soit anormale;

6° Enfin, on n'a aucune raison d'admettre que la radioactivité, même maniée expérimentalement, puisse provoquer, chez les larves de Grenouilles, des anomalies comparables à celles qui constituent l'anomalie *P*. Pour ma part, j'ai bien obtenu (chez la Grenouille rousse), en faisant agir les rayons ultraviolets sur les jeunes larves, des polymélies (par dédoublement des ébauches des membres) et des déformations considérables des membres postérieurs, mais la ressemblance entre ces anomalies artificielles et l'anomalie *P* n'est que de surface.

Jusqu'à nouvel ordre, je continue à penser que l'anomalie *P* est produite, dans la nature, par un agent tératogène différent de ceux dont nous disposons au laboratoire, et, à certains égards, plus puissant.

L'hypothèse d'un *virus tératogène*, suggérée par M. Caullery, dès mes premières observations concernant la polydactylie massive des Grenouilles de Trévignon, reste provisoirement la plus plausible des hypothèses de travail.

(<sup>1</sup>) Voir J. ROSTAND, *Les Crapauds, les Grenouilles et quelques grands problèmes biologiques*, Gallimard, 1955.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Détermination de la région pharyngienne chez la Planaire marine* *Procerodes lobata* O. Schmidt. Note de M<sup>lle</sup> ROSINE CHANDEBOIS, présentée par M. Maurice Caullery.

Des observations sur *P. lobata* montrent que la régénération de la région pharyngienne n'est pas nécessairement liée à la présence de la région céphalique, qu'elle semble déterminée dans certains cas par la présence de la région caudale et que la tête de la Planaire ne doit pas être considérée comme une région privilégiée du système antéro-postérieur.

Depuis Child, la régénération de la queue des Planaires a été généralement considérée comme résultant de la dominance exercée par la tête sur les régions plus postérieures du corps de la Planaire. Plus récemment, grâce à des expériences de greffes, Sengel <sup>(1)</sup> a tenté de montrer que la tête induit la formation d'une région pharyngienne (induction de « zone ») la région pharyngienne induisant, par la suite, la formation d'un pharynx (induction d'organe). En fait, la formation d'une « zone pharyngienne » est souvent subordonnée, en apparence, à une action de dominance exercée par la tête : il en est ainsi, par exemple, lorsqu'un pharynx apparaît en arrière d'une tête régénérée à partir d'une section post-pharyngienne, ou greffée en arrière de la bouche. Rappelons aussi la formation de queues hémihétéromorphiques et de pharynx supplémentaires conditionnée par l'aire complémentaire d'une tête asymétrique <sup>(2)</sup>.

Cependant, l'étude de la régénération de *P. lobata* m'a montré que la détermination et la différenciation d'une zone pharyngienne ne résultent pas obligatoirement d'une induction provenant de la région antérieure du corps. J'ai observé, dans certains cas, la régénération d'une queue pourvue d'un pharynx en l'absence de région céphalique, soit que la tête n'ait pas régénéré, soit qu'elle ait été remplacée par une queue hétéromorphique <sup>(3)</sup>.

De nouvelles observations sur la régénération caudale de *P. lobata* m'ont conduite à une conception différente des relations entre la région céphalique et les autres régions du corps. Les processus morphogénétiques aboutissant à l'édification d'une queue avec pharynx, chez *P. lobata*, comprennent une épimorphose, — au cours de laquelle se différencie la région post-pharyngienne, — continuée par une morphallaxie des tissus de la souche au voisinage de la section de départ et qui met en place une région pharyngienne *aux dépens de la région pré-pharyngienne de la souche*. Tout semble se passer comme si cette transformation de la région pré-pharyngienne en région pharyngienne résultait d'une induction exercée,

cette fois d'arrière en avant, par la nouvelle région post-pharyngienne en différenciation dans le régénérat.

Cette hypothèse a pu être confirmée par de récentes expériences, où j'ai pu observer un grand nombre de régénérations caudales, à partir de sections postérieures, pratiquées immédiatement en avant de la base du pharynx et contractées en forme de V. Comme dans la régénération antérieure <sup>(1)</sup>, lorsque la contraction entraîne la soudure des deux moitiés droite et gauche de la section, le développement du blastème est inhibé. Dans ce cas, il ne se produit aucun phénomène de morphallaxie dans les tissus avoisinant la section. *Le fragment, même s'il comporte une région céphalique ancienne ou en voie de régénération, est incapable de reconstituer une région pharyngienne et un pharynx.* Toutefois, si un petit fragment de pharynx est demeuré attaché à la souche, il régénère, pour son propre compte, un pharynx qui s'enroule sur lui-même. Il n'y a parallèlement aucune différenciation de région pharyngienne et de bouche. Lorsque la contraction n'est pas suffisante pour provoquer la soudure des deux moitiés de la plaie, la régénération devient possible. Le régénérat est alors plus étroit qu'une queue normale; ses parties médianes font défaut, comme les régions médianes d'une tête tératomorphique. Dans ce cas, l'édification d'une région pharyngienne est possible par morphallaxie, mais cette zone est privée de ses parties médianes et ne différencie pas de pharynx.

On serait tenté de tirer de ces expériences des conclusions exactement opposées à celles de Sengel et d'admettre que la différenciation de la région pharyngienne est induite par la région post-pharyngienne. En réalité, il semble que les interactions morphogénétiques, autorégulatrices selon l'axe antéropostérieur, puissent s'exercer aussi bien d'arrière en avant que d'avant en arrière. La présence d'un régénérat ou d'une greffe provoque dans les régions anciennes une réorganisation, qui tend à rétablir une séquence normale des niveaux morphogénétiques et offre l'apparence d'une induction.

De ce point de vue, un régénérat postérieur ne se comporte pas différemment d'un régénérat antérieur. La région céphalique n'occupe pas, dans le système morphogénétique antéropostérieur, de place privilégiée.

Toute région du corps est susceptible de jouer un rôle apparemment inducteur lorsqu'il existe une discontinuité dans ce système.

<sup>(1)</sup> *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 12, 1953, p. 57-66.

<sup>(2)</sup> CHANDEROIS, *Bull. biol. Fr. et Belg.*, 91, 1957, chap. V.

<sup>(3)</sup> *Ibid.*, p. 55.

<sup>(4)</sup> *Ibid.*, chap. III.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la nécessité du zinc, comme oligoélément, pour la glucose-6-phosphatedéhydrogénase et la 6-phosphategluconique-déhydrogénase de l'Aspergillus niger*. Note de MM. **DIDIER BERTRAND** et **ANDRÉ DE WOLF**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Le zinc intervient dans le fonctionnement des glucose-6-phosphate-déhydrogénase et 6-phosphategluconique-déhydrogénase de l'*Aspergillus niger*, soit comme coenzyme de ces deux biocatalyseurs, soit comme nécessaire à leur synthèse.

Que le zinc soit indispensable au développement des espèces vivantes et en particulier à celui de l'*Aspergillus niger* [voir bibliographie <sup>(1)</sup>] est un fait connu depuis assez longtemps, mais en ce qui concerne ce champignon, on ne savait, rien jusqu'ici, de la façon dont il pouvait intervenir. M. Javillier avait bien essayé de voir si les enzymes connus au moment où il effectuait ses expériences étaient affectés par une carence en zinc. Mais il n'avait rien observé de très net <sup>(2)</sup>.

Si l'on dose l'acide citrique dans le milieu de culture normal ou carencé en zinc, on n'observe plus le phénomène constaté lors d'une carence en manganèse <sup>(3)</sup> ou en fer <sup>(4)</sup> : le taux d'acide citrique n'est pas augmenté. Or comme le poids du thalle cultivé sur milieu carencé est fortement diminué par rapport à celui du thalle cultivé sur milieu normal, on peut donc faire l'hypothèse que, parmi ses rôles possibles, le zinc intervient dans la chaîne de dégradation des glucides, avant le stade de l'acide citrique.

Récemment, A. Medina et D. Nicholas <sup>(5)</sup> ont signalé que pour *Neurospora crassa* (souche sauvage) le taux d'hexokinase présent dans le thalle dépendait du taux de zinc : dans le cas d'un milieu carencé en zinc, ce taux tombait fortement.

Nous avons voulu savoir s'il en était de même pour l'hexokinase de l'*Aspergillus niger*. Les résultats obtenus n'ont pas la netteté de ceux de A. Medina et D. Nicholas et seront exposés ailleurs.

Par contre, ayant pensé que le zinc pourrait, entre autre, intervenir sur la chaîne des pentoses, nous nous sommes aperçus que le taux de la glucose-6-phosphatedéhydrogénase (G-6-P déhy) et de la 6-phosphategluconique-déhydrogénase (6-PG déhy) dans le thalle, dépendait étroitement de la concentration du milieu de culture en zinc. Or ces deux enzymes sont essentiels au fonctionnement du cycle des pentoses, lui-même important pour l'*Aspergillus niger* <sup>(6)</sup>.

Le milieu de culture que nous avons employé dans nos nouvelles expériences est celui qui nous avait déjà servi pour des études antérieures sur l'*Aspergillus niger* <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>, à base de saccharose et de nitrate de sodium

comme sources de carbone et d'azote. Le dosage du zinc effectué dans ce milieu non purifié nous a montré qu'il y en avait de l'ordre de 10  $\mu\text{g/l}$  <sup>(7)</sup>, quantité assez favorable pour ces essais.

Pour éviter des contaminations par le zinc des récipients, les cultures ont été faites dans des gobelets de silice <sup>(7)</sup> renfermant chacun 20 ml de milieu. Des milieux témoins sont cultivés en même temps que les milieux carencés, à 34°.

Les thalles, récoltés vers le milieu de la période de prolifération cellulaire, c'est-à-dire après 2 jours et demi à 3 jours, sont essorés rapidement et mis à congeler à — 15°. Ils sont ensuite broyés dans 4 à 5 fois leur poids de solution de tampon au phosphate pH 7,5, M/100, à la température d'au plus 5°. L'expérience nous a en effet démontré que c'était là le meilleur procédé d'extraction et une simple centrifugation à 20 000 g faite à une température inférieure à 5° élimine tout débris cellulaire. Le dosage de l'activité enzymatique a été directement mesuré sur une partie aliquote suivant les techniques de B. I. Horecker et coll. <sup>(8)</sup> qui convient très bien ici et qui consiste essentiellement à suivre par spectrophotométrie à 340 m $\mu$  la vitesse de formation du triphosphopyridine-nucléotide (TPN) réduit (TPNH), le TPN étant un coenzyme spécifique de ces enzymes <sup>(9)</sup>, <sup>(6)</sup> et <sup>(10)</sup>. Les protéines des extraits sont dosées suivant O. Warburg et W. Christian <sup>(11)</sup>. Les purifications effectuées sur ces extraits enzymatiques bruts conduisent à des rendements très faibles et comme on n'aboutit pas, pour l'instant, à des enzymes purs, les résultats obtenus n'ajoutent rien à la netteté des constatations faites sur les extraits bruts.

Voici, par exemple, les résultats d'une de nos expériences (20 cultures par expérience). Récolte faite 70 h après l'ensemencement.

	Thalle normal (260 $\mu\text{g Zn/l}$ ).	Thalle carencé (10 $\mu\text{g Zn/l}$ ).
Poids sec moyen du thalle par culture.....	406 mg	29,8 mg
6-PG déhy :		
Nombre total d'unités par culture.....	5	< 0,024 (*)
» par g de thalle sec.....	12,1	< 0,8 (*)
» par mg de protéines extraites...	0,18	< 0,00036 (*)
G-6-P déhy :		
Nombre total d'unités par culture.....	4,2	< 0,024 (*)
» par g de thalle sec.....	10,3	< 0,8 (*)
» par mg de protéines extraites...	0,155	< 0,00036 (*)

(\*) Non mesurable, les limites inférieures sont indiquées ici.

On pourrait craindre, dans le cas du thalle carencé, que la non observation d'activité soit simplement due à la présence de substances inhibitrices. Il n'en est rien, car si à la cuve de mesure contenant déjà l'extrait

de thalle carencé, on ajoute de l'extrait de thalle normal, l'activité observée est identique à celle obtenue en l'absence d'extrait de thalle carencé.

D'autre part, si au milieu de culture carencé on ajoute, après 3 jours, stérilement 250  $\mu$ g de Zn par litre, on observe après une attente d'environ 30 à 35 h, que le thalle se remet à pousser suivant une courbe de croissance parallèle à celle du thalle cultivé sur milieu normal. On peut penser que ce temps de latence est simplement celui qui correspond à la synthèse en quantité suffisante d'enzymes nécessaires qui n'existaient qu'en trop faible quantité. Ce qui serait en particulier le cas des (6-PG déhy) et (G-6-P déhy).

Or, si à des lots de la culture carencée précédente, on ajoute 250  $\mu$ g de Zn par litre et que l'on refasse la mesure de l'activité des (6-PG déhy) et (G-6-P déhy) après 41 h, les résultats obtenus sont éloquentes :

Poids sec moyen par culture.....	43,5 mg
6-PG déhy :	
Nombre total d'unités par culture.....	0,8
»                  par g de thalle sec.....	6,3
»                  par mg de protéine extraite.....	0,074
G-6-P déhy :	
Pratiquement idem.	

Le taux de ces deux déhydrogénases essentielles n'est pas encore remonté au niveau de celui des témoins (ayant, il est vrai, 31 h de culture de plus), mais il est devenu facilement mesurable.

*En conclusion*, le zinc est un oligoélément nécessaire à la production de glucose-6-phosphate-déhydrogénase et de 6-phosphategluconique-déhydrogénase actives, ou comme coenzyme, ou en intervenant dans la synthèse de ceux-ci.

(<sup>1</sup>) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1821.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 154, 1912, p. 383.

(<sup>3</sup>) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 241, 1956, p. 187.

(<sup>4</sup>) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1924.

(<sup>5</sup>) *Nature*, 179, 1957, p. 87.

(<sup>6</sup>) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2984.

(<sup>7</sup>) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1626.

(<sup>8</sup>) *Methods in Enzymology*, Academic Press, New-York, 1, 1955, p. 323.

(<sup>9</sup>) O. WARBURG et W. CHRISTIAN, *Biochem. Z.*, 287, 1936, p. 440.

(<sup>10</sup>) Les cuves de mesures contiennent 20  $\mu$ M de glucose-6 phosphate ou de 6-phosphogluconate, 0,15  $\mu$ M de (TPN), 20  $\mu$ M de  $\text{Cl}_2\text{Mg}$ , 10  $\mu$ M de glycylglycine, tampon à pH 7,5 pour un volume total de 1,45 ml et l'on ajoute 0,5 ml d'extrait enzymatique.

(<sup>11</sup>) O. WARBURG et W. CHRISTIAN, *Biochem. Z.*, 310, 1941, p. 384.

VIROLOGIE. — *Action du glyoxal sur les bactériophages et sur les acides nucléiques.* Note de MM. J. ANDRÉ THOMAS, EMANOIL BARBU et ION D. COCIOBA, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le glyoxal a un pouvoir virulicide au moins dix fois plus grand que celui du formol sur le virus de la grippe; son activité est déjà intense à la concentration de  $5 \mu\text{g/ml}$ ; il est bactéricide et aussi chromatoclasique pour les chromosomes d'Animaux et de Végétaux supérieurs (<sup>1</sup>). Nous comparons l'action du glyoxal à celle du formol sur les bactériophages et sur les acides nucléiques des deux types.

*Technique.* — Nous avons expérimenté avec le phage  $\phi$  174, actif sur *Shigella dysenteriae* YOR et qui est de très petite taille (ordre de  $15 \text{ m}\mu$ ); le phage D4 ( $40 \text{ m}\mu$ ), actif sur *Salmonella enteritidis*; le phage  $\lambda$  (ordre de  $50 \text{ m}\mu$ ) actif sur *Escherichia coli* K 12 S, enfin, le phage PS 28 actif sur le streptocoque C 44. La dose de glyoxal neutralisé, répartie en liquide de Ringer est mélangée, à volume égal, avec une suspension de phages. Le nombre de bactériophages dans les mélanges est de  $2 \text{ à } 3 \cdot 10^5/\text{ml}$ . Après divers temps de contact à la température du laboratoire, les mélanges sont dilués cent fois en liquide de Ringer, puis la détermination du nombre des bactériophages actifs est faite selon la méthode de Gratia.

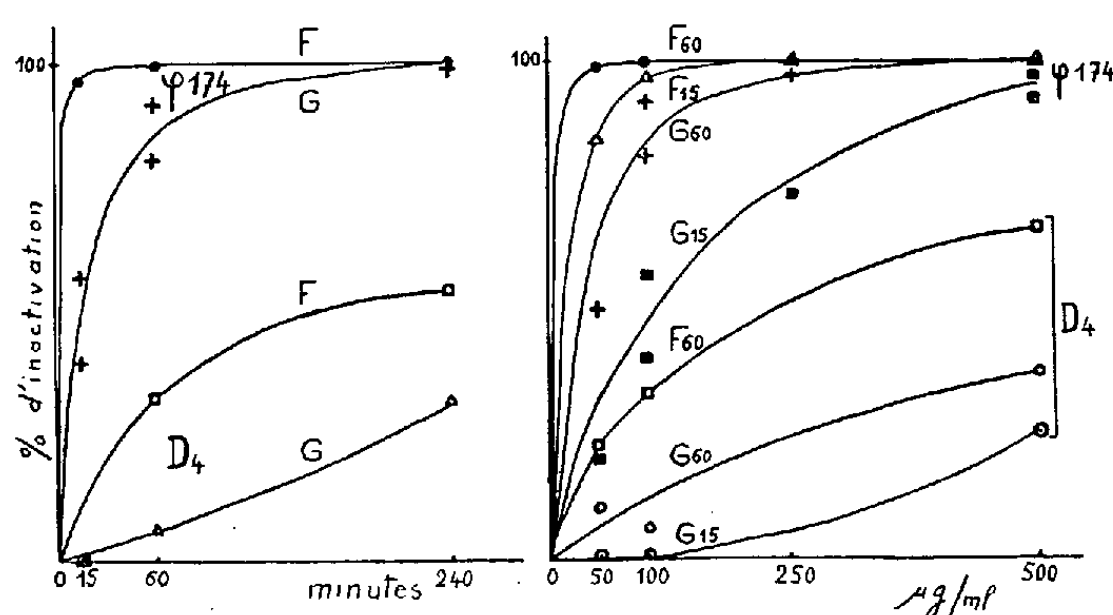


Fig. 1. — Dose :  $100 \mu\text{g/ml}$ . Fig. 2. — En indice : minutes de contact.  
Inactivation de deux bactériophages :  $\phi$  174 et D 4, par le glyoxal : G, et par le formol : F.

1. D'après les résultats obtenus (tableau et *fig. 1* et *2*), nous remarquons d'abord une sensibilité inégale des bactériophages étudiés. Le phage  $\phi$  174 est beaucoup plus sensible à la fois au formol et au glyoxal que le phage D 4; il est d'ailleurs généralement plus sensible que le phage D 4 à tous les facteurs inactivants essayés. En 15 mn de contact avec  $100 \mu\text{g/ml}$  de formol, 97 % des phages  $\phi$  174 sont inactivés, tandis que l'inactivation du phage D 4

est inférieure à 10 %. Avec le glyoxal, dans les mêmes conditions, l'inactivation du phage  $\phi$  174 est égale ou inférieure à 50 %, alors qu'il n'y a pas encore d'action sur le phage D 4. D'autres expériences effectuées selon le même protocole ont montré que le phage  $\lambda$  a une sensibilité comparable à celle du phage D 4, tandis que le phage PS 28 a une sensibilité intermédiaire, comprise entre celle du phage D 4 et celle du phage  $\phi$  174.

Temps de contact (mn).		Glyoxal ( $\mu$ g/ml)				Formol ( $\mu$ g/ml)			
		500.	250.	100.	50.	500.	250.	100.	50.
Phage 174	15.....	97	73	57	—	—	100	—	—
	15.....	92	—	40	20	100	—	97	84
	60.....	100	97	92	—	—	100	—	—
	60.....	100	—	81	50	100	—	100	99
	240.....	100	100	99	—	—	100	—	—
	240.....	100	—	100	90	100	—	100	100
Phage D4	15.....	25	—	0	0	42	—	0	0
	60.....	37	—	6	10	66	—	33	23
	240.....	87	—	32	55	99	—	54	49

La concentration limite d'activité est voisine de 50  $\mu$ g/ml. A cette concentration, l'inactivation par le formol du phage  $\phi$  174 est totale entre 1 et 4 h; par le glyoxal, elle croît de l'ordre de 50 à 90 % dans le même laps de temps. Remarquons que dans les suspensions de phages D 4, même après une durée d'action de 48 h, il se trouve encore 2 % de survivants.

Ainsi, d'une manière générale, et contrairement aux résultats obtenus sur le virus de la grippe, le formol est à peu près deux fois plus actif que le glyoxal sur les bactériophages étudiés. Parmi ceux-ci, le phage  $\phi$  174, de beaucoup le moins résistant, a une sensibilité au formol du même ordre de grandeur que celle du virus de la grippe. Dans ces deux cas, nous remarquons que le glyoxal est très actif sur une structure virale essentiellement ribonucléoprotéique, et moins actif sur des bactériophages, essentiellement désoxyribonucléoprotéiques. On serait tenté de trouver dans ce fait, une explication. Le formol, en effet, d'après Fraenkel-Conrat, mais à des concentrations 200 fois supérieures à celles que nous trouvons nécessaires pour inactiver les phages, modifie le spectre d'absorption des acides ribonucléiques, et non celui des acides désoxyribonucléiques; l'inactivation des systèmes biologiques contenant de l'acide ribonucléique peut être due à ce nouveau mode d'action du formol <sup>(2)</sup>.

2. En présence de 1 mg/ml de formol ou de glyoxal, le spectre d'absorption ultraviolet d'une solution d'acide désoxyribonucléique de thymus de veau (45  $\mu$ g/ml) n'est pour ainsi dire pas modifié au cours du temps. Il n'y a pas non plus modification de la viscosité. De même, le spectre



d'absorption ultraviolet d'une suspension de bactériophages D 4 contenant  $5.10^{11}$  phages par millilitre reste pratiquement inchangée dans les mêmes conditions. Par contre, sur le spectre d'absorption de l'acide ribonucléique de levure ( $40 \mu\text{g/ml}$ ), le glyoxal et le formol ( $1 \text{ mg/ml}$ ) ont une action comparable, mais relativement faible (fig. 3).

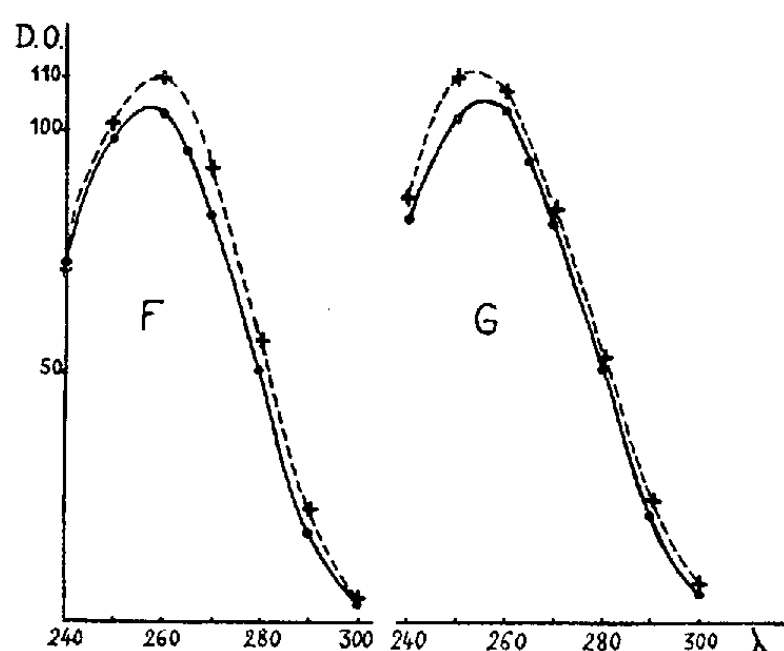


Fig. 3. — Absorption dans l'ultraviolet d'un mélange d'acide ribonucléique de levure ( $40 \mu\text{g/ml}$ ) et de formol : F ou de glyoxal : G ( $1000 \mu\text{g/ml}$ ). Densité optique  $\times 10^3$ . Trait plein : valeurs initiales; tirets : après 24 h à  $37^\circ \text{C}$ .

L'effet le plus certain de corps comme le formol et le glyoxal est évidemment celui sur les groupes aminés des protéines. L'intégrité de ces groupes sur les bactériophages est précisément nécessaire pour la fixation de ceux-ci aux récepteurs bactériens<sup>(3)</sup>. Il se peut qu'un mécanisme analogue entre en jeu dans le cas d'autres virus. L'action du glyoxal sur les nucléoprotéines réside vraisemblablement surtout dans une modification primaire des protéines associées; mais cette suggestion n'exclut pas la possibilité que d'autres processus entrent simultanément en jeu. Il serait indiqué, en tous cas, d'éprouver l'action du glyoxal sur l'acide désoxyribonucléique bactérien transformant et de vérifier s'il n'a pas une influence génétique, alors que les constantes physiques de cet acide restent à peu près inchangées.

(<sup>1</sup>) J. ANDRÉ THOMAS et CL. HANNOUN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2258 et 2329; J. ANDRÉ THOMAS et G. DEVSSON, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 735 (bibliographie).

(<sup>2</sup>) H. FRAENKEL-CONRAT, *Biochem. et Biophysica Acta*, 15, 1954, p. 307.

(<sup>3</sup>) T. D. PUCK et L. J. TOLMACH, *Arch. Biochem. Biophys.*, 51, 1954, p. 229.

**PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE.** — *Essai pour la mise en évidence des anticorps dans la toxoplasmose, pouvoir cytotoxique des toxoplasmes lysés.* Note de **M. PAUL GIROUD** et **M<sup>me</sup> NICOLE DUMAS**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les toxoplasmes lysés par des sérums anti ou des sérums de sujets suspects de toxoplasmose ont un pouvoir cytotoxique vis-à-vis des fibroblastes de poulet en culture, ce qui donne une nouvelle possibilité pour le diagnostic sérologique de la toxoplasmose.

Les méthodes pour le diagnostic de la toxoplasmose sont multiples. Les réactions allergiques dans la peau donnent des résultats épidémiologiques, mais elles sont trop sensibles et trop variables pour baser un diagnostic et elles restent surtout trop longtemps positives. La fixation du complément, le test de coloration de Sabin donnent des résultats vis-à-vis des affections récentes. Nous avons pu juger nous-mêmes toutes ces réactions <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>.

Aussi avons-nous voulu contrôler par une autre technique l'action du sérum de sujets suspects.

Nous avons employé une technique analogue à celle que nous avons déjà utilisée pour les Rickettsies et les Néorickettsies. Nous nous sommes servis soit d'un milieu à base d'extrait embryonnaire et de sérum de cheval, avec adjonction de pénicilline et de streptomycine, soit d'un milieu semi-synthétique composé de Parker (199 modifié de l'Institut Pasteur), de Hanks, de sérum de cheval, de pénicilline et de streptomycine.

Sur nos cultures de fibroblastes de poulet, nous avons déposé un mélange à parties égales de sérums et de produit virulent. Ce dernier était constitué par le tyrode ayant servi à un lavage péritonéal de souris infectées avec la souche « B 12 » de toxoplasmes <sup>(4)</sup>.

Là aussi, nous avons utilisé quatre tubes par sérums, ce qui a permis d'enlever après 24, 48, 72 et 96 h une lame qu'on colore au May-Grundwald Giemsa, et qu'on examine au microscope pour juger de la lyse et de la culture des parasites.

Tout d'abord nous avons constaté, comme d'autres auteurs, que les toxoplasmes seuls ou en présence d'un sérum normal ne lysaient la culture qu'à partir de la 72<sup>e</sup> heure et, le plus souvent de la 96<sup>e</sup> heure, lorsque la culture des parasites est devenue elle-même très importante. Au contraire, avec deux sérums de lapin antitoxoplasmes, nous avons constaté une lyse totale de la culture dès la 24<sup>e</sup> heure.

Sur une trentaine de sérums éprouvés (sujets suspects de toxoplasmose), dix ont présenté ce phénomène de lyse de la culture de tissus, trois ont montré une culture en souffrance avec des toxoplasmes rares et généra-

lement ronds au lieu de la forme classique en banane. Les autres sérums n'ont ni entravé la culture des tissus, ni celle des toxoplasmes.

Après ces premiers résultats, nous nous sommes demandé si ce test, à l'inverse de semblables utilisés pour les virus, ne devait pas être interprété de la façon suivante : un sérum fortement positif entraîne la lyse des toxoplasmes, libérant ainsi une toxine (ou des produits toxiques) qui provoquerait la lyse des tissus.

On connaît bien celle-ci, l'un de nous a insisté avec A. Giroud sur les lésions du cristallin du Rat nouveau-né provoqué par un tel produit <sup>(1)</sup>. Il s'agit bien de toxine puisqu'il est impossible d'isoler des toxoplasmes de tels embryons et que les lésions du cristallin sont évidentes.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons déposé sur des cultures de tissus une suspension de toxoplasmes congelés à  $-20^{\circ}$  et décongelés deux fois, une suspension en eau bidistillée, et une suspension chauffée au bain-marie bouillant pendant 30 mn. En présence de la suspension décongelée et de celle en eau bidistillée, les cultures ont été lysées, comme en présence d'un sérum anti. Par contre, la suspension chauffée à  $100^{\circ}$  n'a pas entravé la culture, on peut penser que la toxine active est thermolabile.

Ces constatations donnent une nouvelle possibilité pour le diagnostic de ces affections.

(<sup>1</sup>) P. GIROUD, J. JADIN et C. REIZES, *Bull. Soc. Path. exot.*, 44, 1951, p. 422.

(<sup>2</sup>) P. GIROUD et J. JADIN, *Bull. Soc. Path. exot.*, 47, 1954, p. 759.

(<sup>3</sup>) F. ROGER, P. GIROUD et A. ROGER, *Bull. Soc. Path. exot.*, 48, 1955, p. 807.

(<sup>4</sup>) P. GIROUD, P. LE GAC, F. ROGER et J. A. GAILLARD, *Semaine des Hôpitaux de Paris*, 1953, 29<sup>e</sup> année, n° 77, 20 décembre.

(<sup>5</sup>) P. GIROUD, A. GIROUD et M. MARTINET, *Bull. Soc. Path. exot.*, 47, 1954, p. 505.

La séance est levée à 15 h 45 m.

R. C.

---

#### ERRATA.

---

(Comptes rendus du 17 juin 1957.)

Note présentée le même jour, de M. *Henri Lapin*, Sur la constitution de la ruscogénine :

Page 3065, 7<sup>e</sup> ligne, *au lieu de*  $3\beta$ ,  $1\beta$ -dihydroxy  $22a$ ,  $25L$ -spirosta 5-ène, *lire*  $3\beta$ ,  $1\beta$ -dihydroxy  $22a$ ,  $25D$ -spirosta 5-ène.

(Comptes rendus du 5 août 1957.)

Note présentée le 29 juillet 1957, de MM. *Jean Roche* et *Raymond Michel*,  
Sur l'excrétion biliaire d'un sulfoconjugué de l'acide 3:5:3'-triiodothyro-  
acétique ( $T_3A$ ) après administration de ce produit au Rat :

Page 749, 2<sup>e</sup> ligne, *au lieu de* nous lui avons injecté simultanément du sulfate, *lire* nous  
avons injecté simultanément du sulfate.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AOÛT 1957.

(Suite et fin.)

*Physics in France*, by VICTOR F. WEISSKOPF, in *Physics Today*. Vol. 4, n° 12, 1951;  
1 fasc. 27 cm.

Extraits de *Physica*, vol. XVIII, n° 12, 1952 : *Shell model and nuclear structure*,  
by VICTOR F. WEISSKOPF. Vol. XXII, p. 952-958, 1956 : *The formation of the compound  
nucleus*, by VICTOR F. WEISSKOPF. Cambridge, Mass. Institute of Technology;  
2 fasc. 24 cm.

*Phase Transitions in Atomic Nuclei*, by VICTOR F. WEISSKOPF, in *Proceedings  
of the American Academy of Arts and Sciences*, Vol. 82, n° 7, 1953; 1 fasc. 23,5 cm.

*Science for its Own Sake*, by VICTOR F. WEISSKOPF, in *The scientific Monthly*,  
vol. LXXVIII, n° 3, 1954; 1 fasc. 26 cm.

*Enrico Fermi*, von VICTOR F. WEISSKOPF, in *Die Naturwissenschaften*, Heft 12,  
S. 353-354, 1955; 1 feuille 30 cm.

*On the Scattering of Radio Waves by Turbulent fluctuations of the Atmosphere*, by  
F. VILLARS, VICTOR F. WEISSKOPF, in *Proceedings of the I. R. E.* Vol. 43, n° 10, 1955;  
1 fasc. 28 cm.

*Man and Nature*, by VICTOR F. WEISSKOPF, in *Confluence*. Vol. 5, n° 1, 1956;  
1 fasc. 23 cm.

*The problem of an effective mass in nuclear matter*, by VICTOR F. WEISSKOPF, in  
*Nuclear Physics*. Vol. 3, p. 423-432, 1957, Amsterdam, North-Holland Publishing Co;  
1 fasc. 24,5 cm.

*Fra Nationalmuseets Arbejdsmark*. Kobenhavn, Gyldendalske Boghandel Nordisk,  
1949 à 1956; 8 vol. 28 cm.

1906-1956 Union minière du Haut-Katanga. *Evolution des techniques et des activités sociales*. Bruxelles, Editions L. Cuypers, 1957; 1 vol. 29 cm.

*Studies on the soil microfauna*. I. *The Moss inhabiting Nematodes and Rotifiers*, by C. OVERGAARD, in *Publications de la Société des sciences et des lettres d'Aarhus*. I. *Série des sciences naturelles*. Kobenhavn, I Kommission hos Rosenkilde oy Bagger, 1948; 1 vol. 24 cm.

Ministère de l'agriculture. Jardin botanique de l'État. *Flore générale de Belgique* publiée sous la direction de WALTER ROBYNS. *Spermatophytes*. Vol. II, fasc. III, par ANDRÉ LAWALRÉE. *Saxifragaceæ*, par D. A. WEBB. Bruxelles, 1957; 1 vol. 25 cm.

Académie royale de Belgique. *Bulletin de la classe des sciences*, 5<sup>e</sup> série, Tome XLI, 1955. *Les failles transversales dans la région de la Gileppe*, par PAUL FOURMARIER et B. ADERCA. 1955-8. *La schistosité dans le Namurien d'Arnsberg (Westphalie) et dans les terrains sous-jacents*, par PAUL FOURMARIER et W. VAN LECKWIJCK. Bruxelles, Palais des Académies, 1955; 2 fasc. 25 cm.

Extraits des *Annales de la Société géologique de Belgique*. T. LXXIX, p. B. 135-140, 1955-1956 : *Quelques exemples de schistosité locale dans les bancs charbonneux du Houiller de Liège. A propos d'un article sur le « boudinage »*, par PAUL FOURMARIER. T. LXXIX, p. B. 317-364, 1955-1956 : *Schistosité et forme des plis*, par PAUL FOURMARIER. T. LXXX, p. B. 67-74, 1956-1957 : *Le critère de la schistosité dans la détermination de l'âge d'une phase orogénique*, par PAUL FOURMARIER. Liège, Imprimerie H. Vaillant-Carmanne, 1956; 3 fasc. 24 cm.

*Remarques au sujet de la schistosité en général avec application aux terrains paléozoïques de l'Ardenne et du massif schisteux rhénan*, par PAUL FOURMARIER, in *Geologie en Mijnbouwn*, n° 2, nouv. Série, 1956; 1 fasc. 27 cm.

*Observations sur le développement et l'altère de la schistosité dans l'Apennin septentrional*, par PAUL FOURMARIER, in *Archives des Sciences*, éditées par la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève. Genève, Librairie de l'Université, 1956; 1 fasc. 23 cm.

*Les enseignements tirés de l'étude de la schistosité dans les séries plissées*, par PAUL FOURMARIER, Liège, 1956; 1 fasc. 27 cm.

*Introduction au génie nucléaire*, publiée sous la direction de THOMAS REIS. Tome I. *Physique et calcul des réacteurs nucléaires*, par THÉO KAHAN et MAURICE GAUZIT. Tome II. *Contrôle et protection des réacteurs nucléaires*, par MAURICE GAUZIT et THÉO KAHAN. Préfaces de LOUIS DE BROGLIE. Paris, Dunod, 1957; 2 vol. 25 cm.

*Monsieur Des Billettes, historien du papier*, par HENRI GACHET, in *Papier Geschichte*, Heft 4, juli 1957; 1 fasc. 25 cm.

